

Photochemische und thermische Umsetzungen von Azodicarbonsäurediäthylester mit Olefinen

Eine vergleichende Untersuchung der Reaktionsmechanismen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
BONGSUB KIM
aus Pyungyang / Korea

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0025

Gedruckt von der Reproabteilung
der Abt. Strahlenchemie am
Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung
Mülheim a.d. Ruhr

Februar 1967

Photochemische und thermische Umsetzungen von Azodicarbonsäurediäthylester mit Olefinen

Eine vergleichende Untersuchung der Reaktionsmechanismen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
BONGSUB KIM
aus Pyungyang / Korea



Referent: Prof. Dr. G.O. Schenck

Korreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dez. 1966

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1961 - 1964 in der Abteilung Strahlenchemie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G.O. Schenck ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck, danke ich vielmals für die freundliche Aufnahme in seinem Institut, für die großzügige Förderung dieser Arbeit, sowie für finanzielle Unterstützung. Dank für finanzielle Unterstützung schulde ich auch der koreanischen Regierung.

Herrn Dr. E. Koerner von Gustorf danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Herrn Dr. G. von Büнау verdanke ich eine umfassende Diskussion der kinetischen Messungen und ihrer Auswertung mit dem Analog-Rechner.

Mein Dank gilt ferner den Herren Dr. A. Ritter und Dr. G. Steffan für die Korrektur dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Theoretischer Teil</u>	<u>Seite</u>
	Einführung und Problemstellung	19
	Literatur zu Einführung und Problemstellung	22
A.	<u>Photochemische Bildung und Eigenschaften des cis-Azodicarbonsäurediäthylesters (ADD)</u>	23
A.1	UV-Spektrum des cis-ADD	24
A.2	IR-Spektrum des cis-ADD	25
A.3	NMR-Spektrum des cis-ADD	26
A.4	Dipolmoment des cis-ADD	26
A.5	Molekulargewichtsbestimmung des cis-ADD	28
A.6	Reaktion mit Cyclopentadien: Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und der Dunkelreaktion von ADD und Cyclopentadien	28
A.7	Versuch zum EPR-spektroskopischen Nachweis von (bi)radikalischen Zwischenstoffen bei der Photoisomerisierung des trans-ADD	29
A.8	Spektralkinetische Verfolgung der cis-trans Isomerisierung von ADD	30
A.8.1	Bestimmung der Rückbildungsgeschwindigkeit von cis-ADD in trans-ADD bei verschiedenen Temperaturen	30
A.8.2	Der Einfluß von Dichloressigsäure und Licht auf die Rückbildung von cis-ADD in trans-ADD	31
A.8.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Umlagerung von cis-ADD in trans-ADD	32
A.9	Literatur zu A	34
B.	<u>Reaktion des Azodicarbonsäurediäthylesters mit Cycloheptatrien (CHT)</u>	35
B.1	Konstitution des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	35
B.1.1	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	35

	<u>Seite</u>
B.1.2 Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	37
B.1.2.1 Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	37
B.1.2.2 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	38
B.1.2.3 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit Maleinsäureanhydrid	39
B.1.2.4 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit ADD in Acetonitril	39
B.1.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts mit ADD ohne Lösungsmittel	42
B.1.3 Umsetzung mit dem 1:1-Addukt aus ADD und CHT (Zusammenfassung)	43
B.2 Spektralkinetische Verfolgung der Dunkelreaktion von ADD mit CHT	44
B.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion von ADD mit CHT	44
B.2.2 Prüfung des Zeitgesetzes der Reaktion von ADD mit CHT unter Zuhilfenahme eines Analogrechners	49
B.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit CHT	52
B.2.4 Der Einfluß von Zusätzen auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	54
B.2.5 Vorschlag für den Chemismus der Dunkelreaktion von ADD mit CHT	56
B.3 Die Wirkung des Lichts bei der Reaktion von ADD mit CHT	64
B.3.1 Die Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT	64
B.3.2 Worin besteht die beschleunigende Wirkung des Lichts bei der Addition von ADD an CHT?	69
B.3.3 Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und der thermischen Reaktion von ADD mit CHT	71
B.3.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit CHT	72
B.3.5 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit CHT	73

	<u>Seite</u>
B.3.6	Prüfung des Einflusses von Acrylnitril auf die Photoreaktion von ADD mit CHT 74
B.3.7	Versuche zum EPR-spektroskopischen Nachweis von biradikalischen Zwischenstoffen bei der Photoreaktion von ADD mit CHT 76
B.3.8	Vorschlag für die Wirkungsweise des Lichts bei der Photoreaktion von ADD mit CHT 76
B.4	Literatur zu B 78
C.	<u>Thermische Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit 7-substituierten Cycloheptatrienen und mit 1,4-Diphenylcyclopentadien</u> 81
C.1	Umsetzung von ADD mit 7-Methyl-CHT 81
C.2	Umsetzung von ADD mit 7-Phenyl-CHT 82
C.3	Umsetzung von ADD mit 7-Cyano-CHT 83
C.4	Umsetzung von ADD mit 7-Carbäthoxy-CHT 85
C.5	Diskussion der Alternative: Substituierende Addition — 1,4-Addition bei der Umsetzung von ADD mit 7-substituierten Cycloheptatrienen 86
C.6	Reaktion von ADD mit 1,4-Diphenylcyclopentadien 89
C.7	Literatur zu C 93
D.	<u>1,2-Diazacyclobutanderivate durch Cycloaddition von ADD an C=C-Doppelbindungen, insbesondere an Inden</u> 95
D.1	Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden 95
D.2	Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und Inden 100
D.2.1	Crackung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden 100
D.2.2	Katalytische Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden 100
D.2.3	Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden 103

	<u>Seite</u>
D.2.3.1 mit Salzsäure	103
D.2.3.2 mit Schwefelsäure	103
D.2.4 Alkalische Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	106
D.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazin	110
D.2.6 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit LiAlH_4	113
D.2.7 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Li-Phenyl	114
D.2.8 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit CH_3MgBr	115
D.3 Diskussion verschiedener Strukturmodelle für das 1:1-Addukt aus ADD und Inden an Hand der physikalischen Daten	117
D.3.1 Diskussion der NMR-Spektren des 1:1-Addukts aus ADD und Inden und des sauren Spaltprodukts des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	119
D.3.2 Diskussion des IR-Spektrums von dem 1:1-Addukt aus ADD und Inden	120
D.4 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit CHT	124
D.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit Inden	124
D.4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit Inden	126
D.4.3 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit Inden	127
D.4.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit Inden	128
D.5 Literatur zu D	130
 E. <u>Diazacyclobutanderivate bei der Umsetzung des ADD mit Vinylverbindungen</u>	 133
E.1 Reaktion von ADD mit Vinyläthyläther (VÄÄ)	133
E.1.1 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und VÄÄ	133
E.1.2 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit VÄÄ	135

	<u>Seite</u>
E.1.2.1	Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit VÄÄ 135
E.1.2.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit VÄÄ 135
E.1.2.3	Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit VÄÄ 136
E.1.2.4	Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit VÄÄ 137
E.2	Reaktionen von ADD mit Isobutylvinyl-äther, Aceton-enol-Acetat und Vinyl-acetat 138
E.2.1	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Isobutylvinyläther 138
E.2.2	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Aceton-enol-Acetat 139
E.2.3	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Vinyl-acetat 140
E.3	Literatur zu E 141
F.	<u>Anhang: Orientierende Untersuchungen</u> 143
F.1	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Acetyl-aceton 143
F.2	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methylstyrol 144
F.3	Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methoxy-Styrol 145
F.4	Umsetzung von ADD mit Styrol 145
F.5	Umsetzung von ADD mit Acenaphtylen 146
F.6	Umsetzung von ADD mit Thiophen 146
F.7	Umsetzung von ADD mit Äthylvinylketon 147
F.8	Umsetzung von ADD mit Maleinsäuredimethylester 147
F.9	Umsetzung von Azodicarbonsäure-N-phenylimid mit Inden 147
F.10	Literatur zu F 149
G.	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u> 151

	<u>Experimenteller Teil</u>	<u>Seite</u>
	Vorbemerkung	157
A.	<u>Photochemische Bildung und Eigenschaften des cis-Azodicarbonsäurediäthylesters (ADD)</u>	159
A.0	Darstellung des ADD	159
A.1	UV-Spektrum des cis-ADD	160
A.2	IR-Spektrum des cis-ADD	163
A.3	NMR-Spektrum des cis-ADD	163
A.4	Dipolmoment des cis-ADD	164
A.4.1	Dipolmoment des trans-ADD	164
A.4.2	Dipolmoment des belichteten ADD	166
A.4.3	Dipolmoment des cis-ADD	166
A.5	Molekulargewichtsbestimmung des cis-ADD	167
A.6	Umsetzung von ADD mit Cyclopentadien	168
A.6.1	Umsetzung ohne Belichtung	168
A.6.2	Umsetzung nach Belichtung	168
A.7	Versuche zum EPR-spektroskopischen Nachweis von (bi)radikalischen Zwischenstoffen bei der Photoisomerisierung des trans-ADD	169
A.8	Spektralkinetische Verfolgung der cis-trans-Isomerisierung von ADD	170
A.8.1	Bestimmung der Rückbildungsgeschwindigkeit von cis-ADD in trans-ADD bei verschiedenen Temperaturen	170
A.8.2	Der Einfluß von Dichloressigsäure und Licht auf die Rückbildung von cis-ADD in trans-ADD	171
A.8.2.1	Zusatz von Dichloressigsäure	171
A.8.2.2	Belichtung	172
A.8.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Umlagerung von cis-ADD in trans-ADD	173
	<u>Anhang</u>	
	Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von trans-ADD mit Cyclopentadien	176
	Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit Cyclopentadien	177

B.	<u>Reaktion des Azodicarbonsäurediäthyl- esters mit Cycloheptatrien (CHT)</u>	179
B.1	Konstitution des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	179
B.1.1	Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	179
B.1.2	Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	180
B.1.2.1	Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	180
B.1.2.2	Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT	181
B.1.2.3	Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit Maleinsäureanhydrid	182
B.1.2.3.1	Hydrierung des Maleinsäureanhydrid-Ad- dukts	182
B.1.2.4	Darstellung des 2:1-Addukts aus ADD und CHT	183
B.1.2.4.1	Bildung von monosubstituiertem Tropyliumion durch Salzsäure Spaltung des 2:1-Addukts	184
B.1.2.4.2	Hydrierung des 2:1-Addukts aus ADD und CHT	184
B.1.2.5	Darstellung des 3:1-Addukts aus ADD und CHT	185
B.1.2.5.1	Bildung von substituiertem Tropyliumion durch Salzsäure-Spaltung des 3:1- Addukts	186
B.1.2.5.2	Hydrierung des 3:1-Addukts aus ADD und CHT	186
B.2	Spektralkinetische Verfolgung der Dun- kelreaktion von ADD mit CHT	187
B.2.1	Bestimmung der Geschwindigkeit der Dun- kelreaktion von ADD mit CHT	187
B.2.1.1	Bestimmung der Halbwertszeiten bei großen Überschüssen an CHT bei ver- schiedenen Temperaturen	187
B.2.1.2	Bestimmung der Halbwertszeiten bei ver- schiedenen Molverhältnissen von ADD zu CHT	189
B.2.1.3	Bestimmung der Geschwindigkeit der Re- aktion von ADD mit CHT bei verschiede- nen Temperaturen in CHT, Toluol und Acetonitril	191

B.2.1.4	Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit dem 1:1-Addukt aus ADD und CHT in Toluol	198
B.2.2	Prüfung des Zeitgesetzes der Reaktion von ADD mit CHT unter Zuhilfenahme eines Analog-Rechners	200
B.2.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit CHT	206
B.2.4	Der Einfluß von Zusätzen auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	216
B.2.4.1	Der Einfluß von Acrylnitril auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	216
B.2.4.2	Der Einfluß von Azoisobuttersäuredinitril auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	218
B.2.4.3	Der Einfluß von Säure und Base auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	219
B.2.4.4	Der Einfluß von Acetonitril auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT	221
B.3	Die Wirkung des Lichts bei der Reaktion von ADD mit CHT	222
B.3.1	Die Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT	222
B.3.2	Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und thermischen Reaktion von ADD und CHT	229
B.3.3	Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktionen von trans-ADD und cis-ADD mit CHT	230
B.3.4	Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit CHT	233
B.3.5	Prüfung des Einflusses von Acrylnitril auf die Photoreaktion von ADD mit CHT	233
B.3.6	Versuche zum EPR-spektroskopischen Nachweis von biradikalischen Zwischenstoffen bei der Photoreaktion von ADD mit CHT	233

C.	<u>Thermische Umsetzung von Azodicarbon-</u> <u>säurediäthylester mit 7-substituierten</u> <u>Cycloheptatrienen und mit 1,4-Diphe-</u> <u>nylcyclopentadien (DPCPD)</u>	237
C.1	Umsetzung von ADD mit 7-Methyl-CHT	237
C.2	Umsetzung von ADD mit 7-Phenyl-CHT	237
C.3	Umsetzung von ADD mit 7-Cyano-CHT	238
C.4	Umsetzung von ADD mit 7-Carbäthoxy- CHT (CHT-Ester)	238
C.4.1	Darstellung des CHT-esters	238
C.4.2	Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT-ester	239
C.4.3	Hydrierung des Addukts aus ADD und CHT-ester	240
C.5	Reaktion von ADD mit 1,4-DPCPD	241
C.5.1	Darstellung des Addukts aus ADD und DPCPD	241
C.5.1.1	Addukt aus 1 Mol ADD und 1 Mol DPCPD	241
C.5.1.2	Addukt aus 2 Mol ADD und 1 Mol DPCPD	242
C.5.2	Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und DPCPD	242
C.5.3	Der Einfluß von Hydrochinon auf die Dunkelreaktion von ADD mit DPCPD	243
D.	<u>1,2-Diazacyclobutanderivate durch Cyclo-</u> <u>addition von ADD an C=C-Doppelbindungen,</u> <u>insbesondere an Inden</u>	245
D.1	Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	245
D.2	Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	246
D.2.1	Crackung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	246
D.2.2	Katalytische Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	246
D.2.2.1	Umsetzung des hydrierten Addukts aus ADD und Inden mit LiAlH_4	248
D.2.3	Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	249

	<u>Seite</u>
D.2.3.1 mit Salzsäure	249
D.2.3.2 mit Schwefelsäure	250
D.2.4 Alkalische Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden	250
D.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazin	251
D.2.6 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit LiAlH_4	252
D.2.7 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Li-Phenyl	253
D.2.8 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit CH_2MgBr	253
D.3 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit Inden	254
D.3.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit Inden bei verschiedenen Temperaturen	254
D.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit Inden	257
D.3.3 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit Inden	259
D.3.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit Inden	261
 E. <u>Diazacyclobutanderivate bei der Umsetzung von ADD mit Vinylverbindungen</u>	 263
E.1 Reaktion von ADD mit Vinyläthyläther (VÄÄ)	263
E.1.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und VÄÄ	263
E.1.2 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit VÄÄ	263
E.1.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit VÄÄ bei verschiedenen Temperaturen	263
E.1.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit VÄÄ	266
E.1.2.3 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit VÄÄ	266
E.1.2.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit VÄÄ	267

	<u>Seite</u>
E.2 Reaktionen von ADD mit Isobutylvinyl- äther, Aceton-enol-Acetat und Vinyl- acetat	269
E.2.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Isobutylvinyläther	269
E.2.2 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Aceton-enol-Acetat	269
E.2.3 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Vinylacetat	270
E.2.3.1 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Vinylacetat	271
F. <u>Anhang: Orientierende Untersuchungen</u>	273
F.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Acetylaceton	273
F.2 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methylstyrol	273
F.3 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methoxystyrol	274
F.4 Umsetzung von ADD mit Styrol	275
F.5 Umsetzung von ADD mit Acenaphtylen	275
F.6 Umsetzung von Azodicarbonsäure-N-phenyl- imid mit Inden	276
G. <u>Literatur zum experimentellen Teil</u>	279
Gesamtliteraturverzeichnis	281
Lebenslauf	293

Die Buchstaben T bzw. E neben den Seitenzahlen sollen die Zugehörigkeit der betreffenden Seiten zum theoretischen bzw. experimentellen Teil besonders kennzeichnen.

Theoretischer Teil
=====

Einführung und Problemstellung

tionen über einen cyclischen Übergangszustand und haben die mechanistischen Merkmale von Mehrzentrenreaktionen. Cyclohexadien reagiert nach GILLIS und BECK ⁷⁾ und nach FRANZUS ⁸⁾ unter substituierender Addition. Direkte Substitution einer Doppelbindung wird z.B. beim α -Methoxystyrol beobachtet. Der Mechanismus dieses von ALDER ⁹⁾ aufgefundenen Reaktionstyps wurde in der Literatur diskutiert ⁶⁾, experimentelle Untersuchungen dazu wurden bislang nicht angestellt.

Azodicarbonsäurediäthylester wird - wie alle Azodicarbonylverbindungen ¹⁰⁾ - nicht nur durch seine Reaktivität sondern auch durch seine Farbigkeit ausgezeichnet und bietet sich daher für photochemische Untersuchungen an. Im Hinblick auf das besondere Interesse an photochemischen Additions- und Substitutionsreaktionen im Arbeitskreis von Professor Dr. G.O. SCHENCK ¹¹⁾ erschien es daher reizvoll, Produkte und Mechanismen thermischer und photochemischer Reaktionen von Azodicarbonsäurediäthylester mit Olefinen zu untersuchen und zu vergleichen.

Ausgangspunkt war dabei die von uns gemachte Beobachtung, daß sich die gemäß [1] verlaufende substituierende Addition von Azodicarbonsäurediäthylester (ADD) an Cycloheptatrien photochemisch beschleunigen ließ ^{12, 13)}



Zunächst war der Mechanismus der thermischen Reaktion [1] zu klären, und danach war die Wirkungsweise des Lichts zu studieren. (Abschnitt B dieser Arbeit). Die gewonnenen Ergebnisse wurden auf in der 7-Stellung substituierte Cycloheptatriene übertragen (Abschnitt C) und führten schließlich zu Untersuchungen der entsprechenden Reaktion von ADD mit Cyclopentadienderivaten, insbeson-

dere Inden (Abschnitt D), und Vinylverbindungen (Abschnitt E). Orientierende Untersuchungen an weiteren Olefinen sind in einem Anhang (Abschnitt F) zusammengefaßt. Untersuchungen, die sich mit dem photochemischen Verhalten von ADD in inerten Lösungsmitteln beschäftigten, wurden aus didaktischen Gründen an den Anfang dieser Arbeit gestellt (Abschnitt A).

Literatur zu Einführung und Problemstellung

- 1) O.Diels, J.H.Blom und W.Koll, Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925)
O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem.450, 237 (1926)
- 2) S.B.Needleman und M.C.Chang Kuo, Chem.Reviews 62, 405 (1962)
- 3) H.Zollinger, Azo and Diazo Chemistry of aliphatic and aromatic compounds, Interscience Publishers, Inc., New York 1961, S. 286
- 4) E.Fahr und H.Lind, Angew.Chem., 78, 376 (1966)
- 5) R.Huisgen und F.Jakob, Liebigs Ann.Chem.590, 37 (1954)
- 6) R.Huisgen und H.Pohl, Chem.Ber. 93, 527 (1960)
- 7) B.T.Gillis und P.H.Beck, J.org.Chem. 27, 1947 (1962)
28, 3177 (1963)
- 8) B.Franzus, J.org.Chem. 28, 2954 (1963)
B.Franzus und J.H.Surridge, J.org.Chem. 27, 1951 (1962)
W.A.Thaler und B.Franzus, J.org.Chem. 29, 2226 (1964)
- 9) K.Alder und H.Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 97 (1954)
- 10) H.Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965)
- 11) G.O. Schenck, Angew. Chem. 69, 579 (1957)
G.O. Schenck, Mehrzentren-Termination (Plenary Lecture), Preprint, Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 6. u. 7. Juli 1961.
Heft 120, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1963
- 12) B.Kim, Diplomarbeit Universität Seoul 1962
- 13) G.O.Schenck, E.Koerner von Gustorf, B.Kim, G.v.Bünau und G.Pfundt, Angew. Chem. 74, 510 (1962)

A. Photochemische Bildung und Eigenschaften des cis-Azodicarbonsäurediäthylesters

Azodicarbonsäurediäthylester (II) (ADD) läßt sich nach CURTIUS und HEIDENREICH ¹⁾ durch Oxydation des aus Chlorameisensäureäthylester und Hydrazin leicht erhältlichen Hydrazin-N,N'-dicarbonsäurediäthylesters (I) (in der Folge abkürzend Hydrazoester genannt) in ca. 40 % Ausbeute darstellen. ADD ist eine orangefarbene ölige Flüssigkeit von schwachem, süßlichem Geruch.

Das UV-Spektrum des ADD zeigt in Benzol ein Absorptionsmaximum bei $25,0 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($\epsilon = 46$), das nach Lage und Extinktion einem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang zuzuordnen ist.²⁾

Nach Deutungen des IR-Spektrums ^{3, 4)} und des Dipolmoments ⁵⁾ liegt ADD normalerweise in der trans-Form vor. Das IR-Spektrum des ADD soll durch Bestrahlung des ADD mit Sonnenlicht nicht verändert werden ³⁾.

Belichtet man jedoch ADD (ca. 10^{-2} -m. in Benzol) mit Licht der Wellenzahlen von ca. 33 bis $25 \cdot 10^3/\text{cm}$ (Quecksilber-Hochdruckbrenner oder Xenon-Hochdrucklampe mit Brephoschwarz-Filter ⁸⁾), so beobachtet man eine Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums von ADD zu längeren Wellen unter starker Erhöhung der Extinktion. Im Dunkeln bildet sich das dem ADD entsprechende Absorptionsspektrum im Verlauf mehrerer Stdn. allmählich zurück; Tageslicht und Wärme wirken dabei beschleunigend. Dieses Wechselspiel von photochemischer Isomerisierung und thermischer Rückwandlung läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Photolyse von ADD unter N_2 -Entbindung, wie sie bei kurzwelliger Bestrahlung von ADD in Quarzgefäßen und optisch genügend durchlässigen Lösungsmitteln erfolgt ⁶⁾, wird unter den angegebenen Bedingungen nicht beobachtet.

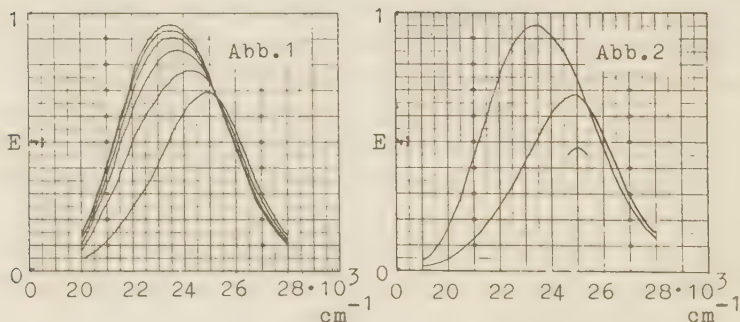
Diese photochemische Veränderung von ADD wurde zunächst von H.-R. KOPP beobachtet ⁶⁾, und dann im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht ⁷⁾. Nach den im folgenden aufgeführten und diskutierten physikalischen

Daten und nach der in den späteren Abschnitten beschriebenen chemischen Reaktivität muß die photochemisch aus trans-ADD erzeugte Spezies die bislang unbekannte cis-Form des ADD darstellen.

A.1 UV-Spektrum des cis-ADD

Beim Belichten des trans-ADD in benzolischer Lösung mit UV-Licht der Wellenlänge 300 - 400 nm ⁸⁾ erhält man nach Einstellung des photostationären Gleichgewichtes das in Abb. 1 wiedergegebene UV-Spektrum.

Cyclopentadien reagiert bei Raumtemperatur mit der photochemisch aus ADD gebildeten Spezies (S) mindestens 100 mal schneller als trans-ADD. Es besteht daher die Möglichkeit, mittels dieser Reaktion den Anteil von S in belichtetem trans-ADD spektralphotometrisch zu bestimmen. Abb. 2 zeigt den Verlauf der UV-Spektren vor und nach Zugabe von Cyclopentadien.



Hierbei wird ersichtlich, daß max. 30 % des eingesetzten ADD in benzolischer Lösung photochemisch umgewandelt werden. Um das UV-Spektrum des reinen cis-ADD zu erhalten, wurde dasjenige des photostationären Gleichgewichtes mit demjenigen des reinen trans-ADD kompensiert. Die für die Kompensation erforderliche Menge trans-Ver-

bindung wurde aus dem Versuch mit Cyclopentadien ermittelt. In der folgenden Tabelle 1 sind die UV-Spektren von cis- und trans-ADD denjenigen von cis- und trans-Azomethan ⁹⁾ gegenübergestellt.

Tabelle 1

Substanz	Lösungs- mittel	$\lambda_{\max}$ nm	$\bar{\nu}_{\max}$ in $10^3/\text{cm}$	ϵ
trans-ADD	Benzol	400	25,0	46
S(cis-ADD)	Benzol	441	22,7	149
trans-Azomethan	Wasser	342,5	29,2	25
cis-Azomethan	Wasser	352	28,4	240

Man erkennt, daß der Übergang von der trans- zur cis-Konfiguration bei beiden Verbindungen mit einer Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen und einer Erhöhung der Extinktion verbunden ist.

A.2 IR-Spektrum des cis-ADD

Das IR-Spektrum des cis-ADD wurde nach der gleichen kompensationsphotometrischen Methode, die im Abschnitt A.1 erwähnt worden ist, vermessen. Eine ca. 20 %ige ADD-Lösung in CCl_4 wurde solange bestrahlt bis ca. 20 % des eingesetzten ADD photochemisch umgewandelt waren. Die IR-Aufnahme in CCl_4 zeigte eine Verschiebung der C=O und C-O-C-Streckschwingungen zu niederen Frequenzen. Die wichtigsten Banden des IR-Spektrums sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Substanz	Lösungs- mittel	C=O /cm	C-O-C /cm	Lit.
trans-ADD	CCl ₄	1785	1250	
cis-ADD	CCl ₄	1750	1195	
Azocarbon- säure-N- Phenylimid	Nujol	1780 1760		10)

A.3 NMR-Spektrum des cis-ADD

R.F. HUTTON et al. ⁹⁾ beobachteten bei der Photoisomerisierung von Azomethan, daß die Bestrahlung von 10^{-2} - 10^{-1} molaren Azomethan-Lösungen in D₂O bei Raumtemperatur ein neues, scharfes Singulett hervorbringt, welches auf die Anwesenheit von cis-Azomethan zurückgeführt wurde. Dieses ist um 0,1 p.p.m. gegenüber demjenigen des trans-Azomethans zu höheren Feldern im NMR-Spektrum verschoben.

In Analogie fanden wir bei den bestrahlten Lösungen von ADD (ca. 1 molar) in CCl₄, daß die Signale der CH₃-Protonen um 0,03 p.p.m. und diejenigen der CH₂-Protonen um 0,08 p.p.m. zu höheren Feldern verschoben waren. Die Integration des NMR-Spektrums entsprach überdies der bereits auf anderem Wege ermittelten Lage des photostationären Gleichgewichtes.

A.4 Dipolmoment des cis-ADD

Es war zu erwarten, daß die beim Bestrahlen von trans-ADD entstehende neue Spezies gegenüber der Ausgangsverbindung eine Verschiebung im Dipolmoment ausweisen sollte. Aus diesem Grunde sind mehrere Dipolmomentmessungen des beim Bestrahlen erhaltenen photostationären

Gleichgewichtsgemisches mit einem Dipolmeter der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb. durchgeführt worden. Für die Berechnung des Dipolmomentes der reinen cis-Verbindung legte man einen Mittelwert aus drei Messungen zugrunde. Nähere Einzelheiten finden sich im experimentellen Teil. Die Berechnung des Dipolmomentes erfolgte mittels des in der Versuchsbeschreibung für das obige Gerät festgelegten Ansatzes ¹⁴⁾:

$$\mu^2 = \frac{27}{4\pi N} \cdot \frac{kT}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \cdot M_2$$

k : Boltzmann Konstante

N : Loschmidtsche Zahl

d₁ : Dichte des Lösungsmittels

ε₁ : DK des Lösungsmittels

a_ε : Steigung der Geraden (ε₁₂ - ε₁)

a_n : Steigung der Geraden (n₁₂ - n₁)

M₂ : Molgewicht der gelösten Substanz

Demgemäß wurde für die reine trans-Verbindung ein Wert von 2,64 Debye erhalten, welcher mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 2,58 Debye befriedigend übereinstimmt.

In gleicher Weise wurde nun das Dipolmoment einer beliebigen Lösung von ADD zu 2.89 Debye bestimmt. Das Dipolmoment des reinen cis-ADD läßt sich mit Hilfe der Gleichung

$$\mu^2 = x_1 \cdot \mu_1^2 + x_2 \cdot \mu_2^2$$

abschätzen, die sich aus dem Ansatz für die Molpolarisation herleiten läßt. Dabei wurde in erster Näherung für cis- und trans-ADD die gleiche Polarisierbarkeit angenommen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3 wiedergegeben und den Werten von Azobenzol gegenübergestellt.

Tabelle 3

Substanz	Lösungs- mittel	Debye	Lit.
cis-ADD	Benzol	3,77	
trans-ADD	Benzol	2,64	
trans-ADD	Benzol	2,58	5)
cis-Azobenzol	Benzol	3,0	15)
trans-Azobenzol	Benzol	0	15)

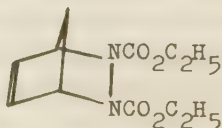
Das angewandte Verfahren läßt sicher keine exakte Ermittlung des Dipolmoments von cis-ADD zu. Es zeigt jedenfalls, daß cis-ADD ein höheres Dipolmoment als trans-ADD aufweist.

A.5 Molekulargewichtsbestimmung des cis-ADD

Die Molekulargewichtsbestimmung einer bis zur Einstellung des photostationären Gleichgewichts belichteten Lösung von ADD ergab den Wert für monomeren ADD. Eine Bildung von dimeren oder höhermolekularen Produkten bei der Photoreaktion kann demnach ausgeschlossen werden.

A.6 Reaktion mit Cyclopentadien(CPD): Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und der Dunkelreaktion von ADD und CPD

Nach O. DIELS, J.H. BLOM und W. KOLL ¹⁶⁾ stellt das 1:1-Addukt von Cyclopentadien und trans-ADD ein N,N'-dicarboxy-äthyl-1,3-endo-hydrazocyclopenten (III) dar.



Für das Zustandekommen dieses Adduktes sollte es prinzipiell unerheblich sein, ob von cis- oder trans-ADD ausgegangen wird. Es konnte in der Tat gezeigt werden, daß eine belichtete Lösung von ADD dasselbe Addukt III liefert wie trans-ADD. Der Unterschied besteht lediglich in der wesentlich höheren Geschwindigkeit der Addition des cis-ADD gegenüber dem trans-ADD. Die Identität beider 1:1-Addukte ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-, und NMR-Spektrum bewiesen worden.

A.7 Versuch zum EPR-spektroskopischen Nachweis von (bi)-radikalischen Zwischenstoffen bei der Photoisomerisierung des trans-ADD

Bei der Photoisomerisierung des ADD sollte mit Hilfe des EPR-Spektrometers Varian 4500 (100 KHz Modulation) untersucht werden *), ob dabei langlebige (bi)radikalische Zwischenstoffe auftreten. Als Meßlösung diente trans-ADD, welches in Benzol gelöst war und zur Erzeugung größerer Mengen cis-ADD in geeigneter Weise bestrahlt wurde. Die Meßprobe, welche sich in einer Quarzröhre in der Cavity des EPR-Spektrometers befand, ist in zwei verschiedenen Experimenten, einmal dem Licht einer Xenon-Hochdrucklampe Osram XBO-2001 und zum anderen einer Quecksilberhochdrucklampe SP 1000 W ausgesetzt worden. In keinem der Versuche war es möglich ein Signal zu beobachten. Danach treten bei dieser Photoreaktion langlebige (bi)radikalische Zwischenstoffe nicht auf.

Die Empfindlichkeit des Spektrometers hat ihre untere Grenze bei ca. 10^{-6} Spins/l. Das heißt, daß bei einer Halbwertszeit von 10^{-6} Sek. der paramagnetischen Zwischenstoffe die Einstrahlungsdichte mindestens 10^{-6} Mol Quanten/l. 10^{-6} Sek = 1 Mol Quanten/Sek.l sein müßte, um einen

*) Den Herren R. WOLGAST und P. HUBERT danke ich für die Ausführung der EPR-spektroskopischen Untersuchungen.

meßbaren Effekt zu erzielen. Derartig hohe Einstrahlungsdichten konnten mit der von uns benutzten Apparatur nicht verwirklicht werden; die Grenze lag bei ca. 10^{-2} Nhv/Sek.1. Die Halbwertszeit meßbarer, durch Licht erzeugter (Bi)Radikale müßte demnach mindestens 10^{-4} Sek. betragen, um ihren Nachweis zu ermöglichen. Außerdem müßte jeder Absorptionsakt zu einem paramagnetischen Zwischenstoff führen.

A.8 Spektralkinetische Verfolgung der cis-trans Isomerisierung von ADD

G.S. HARTLEY ¹¹⁾ und D.SCHULTE-FROHLINDE ^{12, 13)} haben die Isomerisierung aromatischer Azoverbindungen eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, daß die erhaltenen Werte für E_A zwischen 20 - 23,5 Kcal/Mol, die Werte für die Aktionskonstanten k zwischen $10^{10,2}$ und 10^{12} /Sek.liegen. Zum Vergleich haben wir die thermische und katalytische cis-trans Umlagerung des cis-ADD in benzolischer Lösung gemessen, was in den folgenden Abschnitten näher ausgeführt wird.

A.8.1 Bestimmung der Rückbildungsgeschwindigkeit von cis-ADD in trans-ADD bei verschiedenen Temperaturen

Die cis-trans Umwandlung des ADD wurde folgendermaßen untersucht: Eine ca. 0,013 molare Lösung von ADD in Benzol wurde durch ein Brephoschwarzfilter mit dem Kinoprojektor FH-X-66, Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp. bestrahlt. Die bestrahlte Lösung wurde in einer Temperierkuvette im Spektralphotometer gehalten und bei 40° bzw. 50°C in bestimmten Zeitabständen die Abnahme der Extinktion verfolgt.

Dabei stellte sich heraus, daß die Rückbildung in trans-ADD nach 1. Ordnung in Bezug auf die Zeit erfolgt und Temperaturerhöhung um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit etwa um den Faktor 3 vergrößerte. Zur Bestimmung der Kon-

stanten k wurde folgender Ansatz verwendet:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{E_0 - \xi_{tr} A}{E_t - \xi_{tr} A}$$

wobei E_0 : Extinktion zur Zeit 0

E_t : Extinktion zur Zeit t

ξ_{tr} : Mol.-Extinktion des trans-ADD

A : ADD Konzentration

Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: k für cis-ADD $\longrightarrow$ trans-ADD

Temperatur	Lösungsmittel	ADD ₀ Mol/l	k 1/Sek.	mittlerer Fehler
40°	Benzol	0,01435	$3,59 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,248 \cdot 10^{-5}$
		0,01270	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,166 \cdot 10^{-5}$
50°	Benzol	0,01270	$10,51 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,458 \cdot 10^{-5}$
		0,01435	$11,49 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,546 \cdot 10^{-5}$

A. 8.2 Der Einfluß von Dichloressigsäure und Licht auf die Rückbildung von cis-ADD in trans-ADD

Es ist von D. SCHULTE-FROHLINDE¹²⁾ beobachtet worden, daß die cis-trans Umwandlung von Azobenzol durch Katalysatoren beschleunigt wird. In Analogie zu D. SCHULTE-FROHLINDE ist nach der in Abschnitt A.8.1 geschilderten Methode der Einfluß der Dichloressigsäure auf die cis-trans Umlagerung des photostationären Gleichgewichtsmisches studiert worden. Dabei wurde eine Beschleunigung der cis-trans Umwandlung um den Faktor 1,5 beobachtet, während dieselbe Umwandlung mit der Quecksilberhochdruck-

lampe PHILIPS HPK 125 W um den Faktor 3 beschleunigt wurde. Die folgende Tabelle 5 enthält die Meßergebnisse.

Tabelle 5

Temperatur	Lösungsmittel	ADD ₀ Mol/l	k 1/Sek.	mittlerer Fehler	Bemerkungen
40°	Benzol	0,01270	$5,94 \cdot 10^{-5}$	$0,162 \cdot 10^{-5}$	Zusatz von 0,09 Mol/l CHCl ₃ COOH Belichtung mit PHILIPS HPK 125
		0,01270	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$0,113 \cdot 10^{-5}$	
		0,01270	$1,26 \cdot 10^{-4}$		

A.8.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Umlagerung von cis-ADD in trans-ADD

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten k lassen sich mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung

$$(1) \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

R : allgemeine Gaskonstante

T : absolute Temperatur

die bedeutsamen kinetischen Größen E_A = Aktivierungsenergie und A = Aktionskonstante bestimmen. Die Ableitung von (1) nach der Temperatur ergibt einen geeigneten Ausdruck, um E_A zu bestimmen.

$$(2) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Für 2 nahe beieinander liegende Temperaturen folgt aus (2):

$$(3) \quad E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Gleichung (3) ist in den meisten Fällen für die Bestimmung von E_A ausreichend genau.

Als weitere kinetische Größe läßt sich aus den Meßdaten die Aktivierungsentropie ΔS bestimmen. Dazu verwendet man die Beziehung (4)

$$(4) \quad k = \frac{K T}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \quad \Delta H \approx E_A - R.T.$$

K: Boltzmann'sche Konstante

h: Planck'sche Konstante

$$(5) \quad S = R \cdot \ln \frac{kh}{RT} + \frac{\Delta H}{T}$$

Die gefundenen Werte für E_A , A und ΔS sind in Tabelle 6 mit den Werten von cis-Azobenzol zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 6: E_A , A und ΔS für cis-ADD $\longrightarrow$ trans-ADD

Substanz	E_A (cis $\rightarrow$ trans) Kcal/Mol	A 1/Sek.	ΔS Cal/Mol·Grad	Lit.
cis-ADD	$22,2 \pm 1,5$	$1,20 \cdot 10^{11}$	- 7,8	
cis-Azo- benzol	23	$1,0 \cdot 10^{11}$	- 8,2	11)

A.9 Literatur zu A

- 1) Th.Curtius u. K.Heidenreich, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 773 (1894)
J.prakt.Chem. (2) 52, 478 (1895)
- 2) H.Bock, Angew.Chem. 77, 469 (1965)
- 3) R.J.W. LeFèvre, W.T.Oh, J.H.Reece, R.Roper u.R.L. Werner, Austral. J.Chem. 11, 92 (1958)
- 4) A.Simon u. H.Wagner, Naturwissenschaften 47, 560 (1960)
- 5) C.G.LeFèvre, R.J.W.LeFèvre u.W.T.Oh, Austral.J.Chem. 10, 218 (1957)
- 6) H.-R.Kopp, Dissertation Göttingen 1962
- 7) G.O.Schenck, H.-R.Kopp, B.Kim u.E.Koerner von Gustorf Z.Naturforschg. 20b, 637 (1965)
- 8) Brephosschwarzfilter, Spiegelglas A.G., Weilheim, Durchlässigkeit bei: 25, 28 und $33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 1,57 und 5 Prozent
- 9) R.F.Hutton u. C.Steel, J.Amer.chem.Soc. 86, 745 (1964)
- 10) R.G.Cookson, S.S.H.Gilani u. I.D.R.Stevens, Tetrahedron Letters 14, 615 (1962)
- 11) G.S.Hartley, J.chem.Soc. (London) 1938, 633
- 12) D.Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann.Chem. 612, 131 (1957)
- 13) D.Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann.Chem. 612, 138 (1957)
- 14) Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätte, Weilheim/Obb., Mitteilungen aus dem Institut zur Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden IV/1959, "Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes" S.13
- 15) G.S.Hartley u. R.J.W.Le Fèvre, J.chem.Soc. (London) 1939, 531
- 16) O.Diels, J.H.Blom u. W.Koll, Liebigs Ann.Chem. 443, 242 (1925)

B. Reaktion des Azodicarbonsäurediäthylesters (ADD) mit Cycloheptatrien (CHT)

B.1 Konstitution des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

B.1.1 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

Löste man einige Tropfen ADD in einigen ml CHT und beließ das Gemisch im Dunkeln bei Raumtemperatur, so beobachtet man eine allmähliche Entfärbung. Im Licht wurde die Entfärbung schneller erreicht. Nach Verjagen des überschüssigen CHT im Vakuum blieb ein Öl als Rückstand, das durch mehrmaliges Umkristallisieren farblose Kristalle vom Schmp. 67,5-68°C ergab. Die Ausbeute an krist. Rohprodukt vom Schmp. 58-62°C war quantitativ.

Nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung stellten diese Kristalle ein 1:1-Addukt von ADD an CHT dar. Die Bestimmung des akt. H wies 1 akt. H/Mol auf.

Hinweise auf die Konstitution des Addukts gaben die Aufnahme des UV-, IR- und NMR-Spektrums.

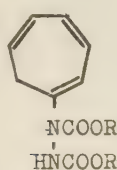
Nach dem UV-Spektrum zeigte das 1:1-Addukt ein intaktes Cycloheptatrien-System und einen mit CHT gut übereinstimmenden molaren Extinktionskoeffizienten. Die Lage des Absorptionsmaximums deutete auf ein in 7-Stellung substituiertes Cycloheptatrien. In Tabelle 7 sind einige Vergleichsspektren aufgeführt.

Da sich im IR-Spektrum NH und COOR als funktionelle Gruppen nachweisen ließen, muß das Addukt aus CHT und ADD unter substituierender Addition entstanden sein.

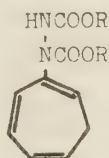
Tabelle 7

Substanz	Lösungs- mittel	$\lambda_{\max}$ nm	$\nu_{\max}$ in $10^3/\text{cm}$	$\log \epsilon$	Lit.
1:1-Addukt	Methanol	255	39,2	3,516	
CHT	Methanol	261-263	38,2	3,538	17)
7-Cyano-CHT	Methanol	255	39,2	3,57	18)
7-Methyl-CHT	Äthanol	257	38,9	3,56	19)
Cyclohepta- dien-1,3	i-Octan	248	40,3	3,875	20)
Hydrazodicar- bonsäure- diäthylester	Methanol	275	36,4	0,544	21)

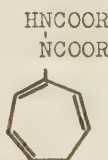
Für das 1:1-Addukt sind folgende Strukturen (a-d) durch Einführung des Substituenten in 1, 2, 3 oder 7-Stellung denkbar.



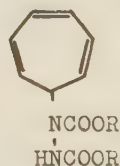
(a)



(b)



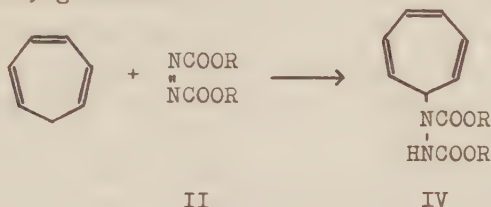
(c)



(d)

Mit Hilfe des NMR-Spektrums konnte die richtige Zuordnung getroffen werden. Dieses zeigt ein Sextett (2 Tripletts) bei 8.75τ für $2 \text{ O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$, ein Oktett (2 Quartetts) bei 5.83τ für $2 \text{ O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$, dem ein Signal für 1 H am Stickstoffsubstituierten C unterlagert ist (in CCl_4). Im Bereich von $3.0 - 5.0 \tau$ weisen sich 6 olefinische Protonen als 3 Multipllettgruppen aus, NH findet sich als Singulett im Bereich $1.7 - 2.5 \tau$ (Lage in CCl_4 stark konzentrationsabhängig). Dieser Befund ist ein Hinweis, daß die Doppelbindungen des Tropyliidensystems im 1:1-Addukt nicht substituiert sind.

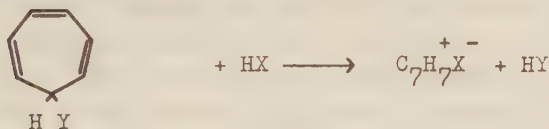
Nach diesem Ergebnis der physikalischen Untersuchung ist für das 1:1-Addukt aus ADD und CHT folgende Konstitution (IV) gesichert.



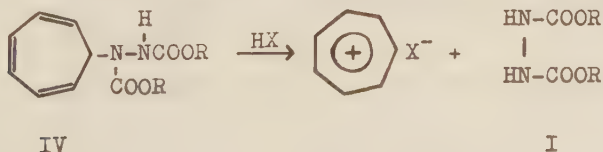
B.1.2 Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

B.1.2.1 Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

Viele in 7-Stellung substituierte CHT lassen sich nach der allgemeinen Gleichung



durch starke Säuren wie z.B. HCl, HBr usw. zu Tropyliumsalzen spalten. Diese Verhaltensweise ist m.W. auf die 7-Stellung beschränkt. Besonders leicht austretende Gruppen (Y) sind z.B. $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_7\text{H}_7$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ²²⁾ usw. In Analogie dazu sollte sich auch IV durch starke Säuren zerlegen lassen:

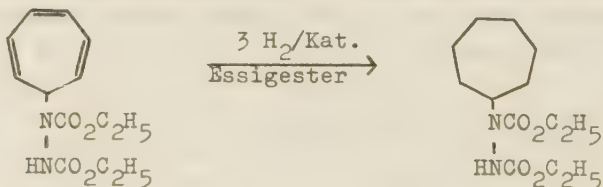


Bereits beim gelinden Erwärmen des 1:1-Adduktes mit conc. HCl bildete sich Hydrazoester in 50 %iger Ausbeute und $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{Cl}^-$ entstand nach der spektralphotometrischen Bestimmung dabei nahezu quantitativ (92 % d.Th.). Da sich

Hydrazoester wegen seiner andersartigen Löslichkeit leicht von dem gebildeten Tropyliumsatz abtrennen läßt, stellt diese Spaltungsreaktion einen einfachen Weg zu beliebigen Tropyliumsalzen dar, da anstelle von HCl auch andere Mineralsäuren verwendet werden können. Nach unseren Versuchen läßt sich die Spaltung des 1:1-Addukts auch mit schwachen Säuren wie Essigsäure oder Phenol durchführen. Alle hier genannten Spaltungsversuche an Cycloheptatrienyl-hydrazindicarbonsäure-diäthylester IV führten auf Grund der spektralphotometrischen Bestimmung zu Tropyliumsalzen, wodurch die angenommene Struktur von IV stark gestützt wird.

B.1.2.2 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

Bei der katalytischen Hydrierung in Essigester mit Platin als Katalysator nahm das 1:1-Addukt aus ADD und CHT erwartungsgemäß 3 Mol H_2 /Mol auf. Das im Vakuum destillierbare Reaktionsprodukt zeigte kein Maximum der UV-Absorption mehr; im IR-Spektrum ließen sich noch $=NH$ ($3300/cm$) und $-COOC_2H_5$ ($1720/cm$; $1740/cm$) als funktionelle Gruppen nachweisen, nicht jedoch mehr die für die Doppelbindungen im CHT-Rest typischen $\begin{smallmatrix} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \end{smallmatrix}$ "out-of-plane" Schwingungen. Der Verlauf der katalytischen Hydrierung läßt sich demnach unter Bildung des Cycloheptyl-hydrazindicarbonsäure-diäthylesters (V) folgendermaßen formulieren:

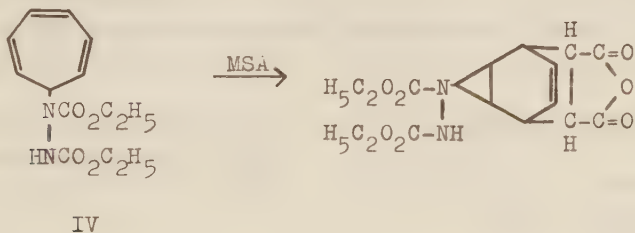


IV

V

B.1.2.3 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

In siedendem Benzol addierte das 1:1-Addukt aus ADD und CHT ein Mol Maleinsäureanhydrid. Das UV-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte kein Maximum, im IR-Spektrum ließen sich $=NH$ ($3300/cm$), $CO-O-CO$ ($1870/cm$; $1788/cm$) und $-COOC_2H_5$ ($1740/cm$; $1695/cm$) als funktionelle Gruppen nachweisen. Bei der katalytischen Hydrierung nahm dieses MSA-Addukt nur 1 Mol H_2 /Mol auf. Es sollte demnach nur noch eine Doppelbindung enthalten, was auf einen Übergang des Tropyliidensystems in das Norcaradiensystem bei der Adduktbildung hinweist, wie sie auch bei der Reaktion von MSA mit Cycloheptatrien erfolgt ²³). Die in diesem Zusammenhang denkbaren Isomerieprobleme sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden; der unscharfe Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes gibt einen Hinweis auf das Vorliegen von Stereoisomeren.



B.1.2.4 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit ADD in Acetonitril

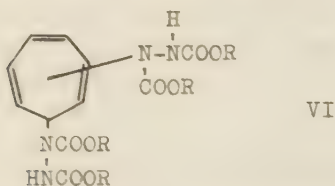
Setzte man das 1:1-Addukt aus ADD und CHT mit ADD in Acetonitril um, so konnte 1 weiteres Mol ADD addiert werden. Bei Raumtemperatur verlief die Umsetzung äquimolarer Mengen 1:1-Addukt und ADD in Acetonitril recht schleppend (70 % Umsatz in 14 Tagen), bei Temperaturen über 40° bildeten sich erhebliche Mengen Hydrazoester, wohl das Ergebnis von Nebenreaktionen.

Durch fraktionierte Fällung mit Benzol/Petroläther ließ sich mit 46 %iger Ausbeute ein 2:1-Addukt aus ADD und CHT vom Schmelzbereich von 65 - 75° isolieren. Nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung stellte dieses ein 2:1-Addukt dar, wobei noch offen blieb, ob das Produkt einheitlich war oder aus mehreren Komponenten bestand. Hinweise auf die Konstitution des Adduktes gaben die Aufnahme des UV- und IR-Spektrums. Das UV-Spektrum in Methanol zeigte eine deutliche Schulter bei 256 nm (39 100/cm), die auf einen gewissen Gehalt an Trien hindeutete. Aus dem Spektrum mußte jedoch geschlossen werden, daß bei der Reaktion noch ein weiteres Produkt entstanden war.

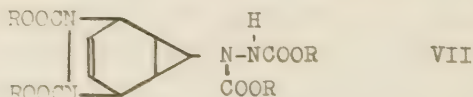
Ein Vergleich der IR-Spektren des 1:1-Addukts und des 2:1-Addukts zeigt deutlich, das letzteres nicht mit erheblichen Mengen 1:1-Addukt verunreinigt sein kann; hier fehlt z.B. die im 1:1-Addukt sehr stark ausgebildete Bande bei 1540/cm.

Für ein 2:1-Addukt aus ADD und CHT sind folgende Strukturen VI und VII denkbar.

Durch substituierende Addition: Erhaltung der Trienkongjugation des CHT-Systems



Durch Diels-Alder-Addition: Aufhebung der Trienkongjugation

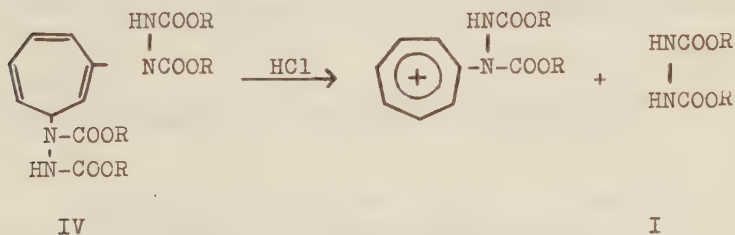


Von diesen denkbaren Produkten sollte VI 2 akt. H/Mol und 3 Doppelbindungen enthalten, hingegen VII 1 akt. H/Mol und 1 Doppelbindung.

Zu unserer größten Überraschung wurden 2,64 akt. H/Mol von dem 2:1-Addukt mit CH_3MgJ gefunden. In Erinnerung an eine Arbeit von W. TREIBS ²⁴⁾, in der die zu Äthan führende Umsetzung von Endoperoxyden mit CH_3MgJ beschrieben wird, prüften wir daraufhin das Verhalten des Adduktes III aus Cyclopentadien und ADD ²⁵⁾ gegenüber CH_3MgJ . In Abhängigkeit von der Einwaage entwickelte dieses Produkt leicht eine 1 akt. H/Mol entsprechende Gasmenge. Es resultiert daraus, daß die Bestimmung des akt. H im 2:1-Addukt aus ADD und CHT keine exakte Aussage über den Gehalt an NH-Gruppen zuläßt.

Bei der Säurespaltung des 2:1-Adduktes mit conc.HCl zeigte die verdünnte, wässrige Lösung im UV-Spektrum das für Tropyliumionen typische Maximum bei 274 nm (36500/cm). Mit Hilfe des für C_7H_7^+ bekannten ϵ -Werts ²⁶⁾ ließ sich der Schluß ziehen, daß 38 % des 2:1-Adduktes gespalten wurden.

Wir nehmen an, daß das in unserem Falle entstandene Tropylium-ion monosubstituiert ist und die nachstehend verzeichnete Struktur hat.

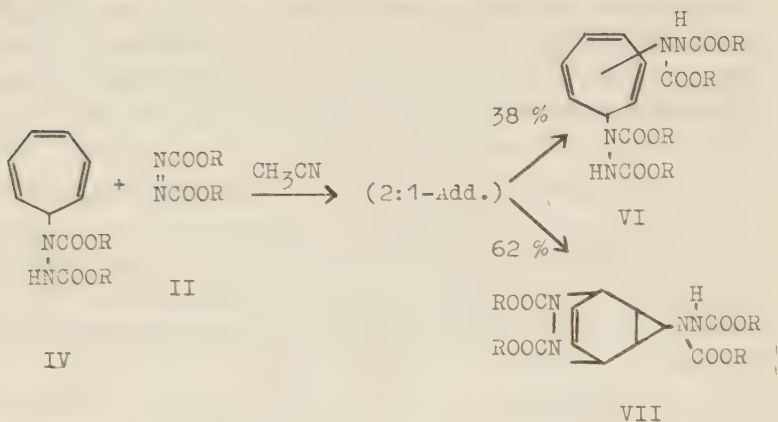


Das UV-Spektrum ließ erkennen, daß unser Produkt sein Absorptionsmaximum an derselben Stelle hat wie das unsubstituierte Tropylium-ion. Nach A.W. JOHNSON et al. ²⁷⁾ können monosubstituierte-Tropylium-ionen (Carboxycycloheptatrienylium-ion) dasselbe Absorptionsmaximum wie C_7H_7^+ haben.

Aufgrund der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 in

Essigester enthielt das 2:1-Addukt 1,81 Doppelbindungen/Mol. Bedenkt man, daß 38 % der Substanz sicher 3 Doppelbindungen/Mol enthalten, so ergibt sich für die Hauptmenge (62 %) genau 1,07 Doppelbindungen/Mol.

Nach diesen Ergebnissen läßt sich die Reaktion von ADD mit dem 1:1-Addukt folgendermaßen formulieren:



Auf mögliche Gründe für die gleichzeitige Bildung von VI und VII werden wir später zurückkommen, wenn wir Überlegungen zum Chemismus dieser Reaktion anstellen werden.

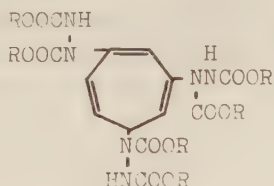
B.1.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts mit ADD ohne Lösungsmittel

Im Gegensatz zu der Umsetzung von Cycloheptatrienyl-(7)-Hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester IV mit ADD in Acetonitril läßt sich bei Anwendung von überschüssigem ADD unter Verzicht auf ein Lösungsmittel ein Produkt isolieren, das nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung im wesentlichen aus einem 3:1-Addukt aus ADD und CHT besteht.

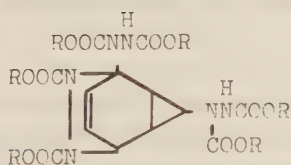
Auch dieses 3:1-Addukt stellte keine einheitliche Verbindung dar, wie aus der Messung des UV-Spektrums hervorgeht. Diesem läßt sich entnehmen, daß das Hauptprodukt in dem Adduktgemisch keine Trien-Struktur haben kann. Le-

diglich eine kleine Schulter bei 37000/cm gibt einen Hinweis auf ein Trien, dem wir versuchsweise die Struktur VIII zuschreiben. Die Anwesenheit eines Produktes mit drei konjugierten Doppelbindungen ließ sich auch nach Spaltung des Adduktgemisches mit conc. Salzsäure und Identifikation des entstandenen Tropylium-Ions mit Kalignost ²⁸⁾ sicherstellen.

Der Hauptmenge des 3:1-Addukts werden versuchsweise die Strukturen IXa und IXb erteilt, welche jedoch durch weitere Untersuchungen geklärt werden müssen.



VIII



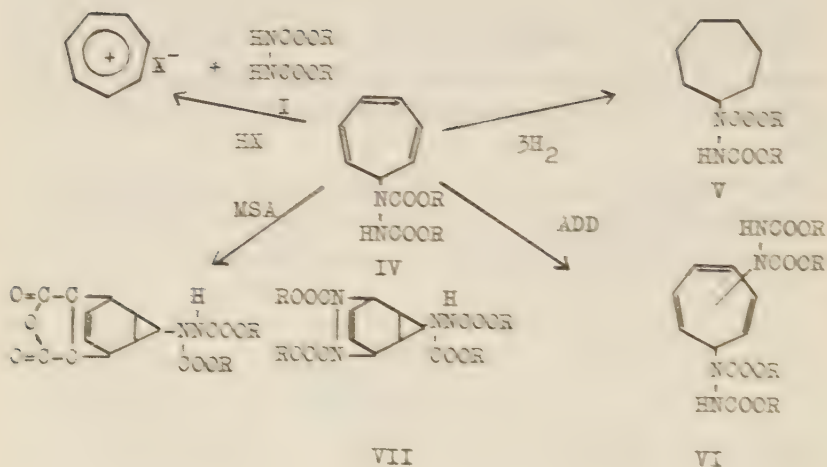
IXa



IXb

B.1.3 Umsetzung am 1:1-Addukt aus ADD und CHT

Das nachstehende Formelschema gibt die bisher beschriebenen Umsetzungen am Cycloheptatrienyl-(7)-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester (IV) in Form einer Übersicht wieder.



B.2 Spektralkinetische Verfolgung der Dunkelreaktion von ADD und CHT

Ein qualitativer Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von ADD und CHT im Dunkeln und im Licht hatte uns gezeigt, daß die Quantenausbeute der Photoreaktion kleiner als 10^{-1} sein mußte. Wir suchten nun nach einem Weg, die Dunkelreaktion zu unterdrücken, um die Photoreaktion besser studieren zu können. Um hierüber Auskunft zu erlangen, wandten wir uns zunächst der kinetischen Untersuchung der Dunkelreaktion zu.

B.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion von ADD mit CHT

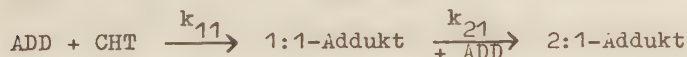
ADD zeigt in CHT ein Maximum der UV-Absorption bei $24400/\text{cm}$ mit $\log \epsilon$ 1,67. Das 1:1-Addukt zeigt in diesem Bereich keine Absorption, die Endabsorption des CHT in diesem Bereich läßt sich kompensieren. Testversuche hatten ge-

zeigt, daß ADD-Lösungen dem Lambert-Beer'schen Gesetz gehorchen. Demnach lassen sich Konzentrationsänderungen an ADD durch Extinktionsmessungen verfolgen.

Die Arbeitstechnik war dabei folgende: Ca. 0,01 molare Lösungen von ADD in reinem CHT oder in einem Lösungsmittel und CHT wurden in einer temperierbaren Küvette im Spektralphotometer gehalten und in bestimmten Zeitabständen die Extinktion des ADD gemessen. Da konzentriertere ADD-Lösungen nicht direkt zu vermessen waren, haben wir in den entsprechenden Fällen die Reaktionsmischungen in kleinen Meßkölbchen angesetzt, die im Ultrathermostaten auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und in bestimmten Zeitabständen herausgenommen und mit einem Lösungsmittel so verdünnt wurden, daß die Extinktion in den Meßbereich des Spektralphotometers fiel. Hierdurch erreichte man, daß die Weiterreaktion so verlangsamte, daß sie vernachlässigt werden konnte.

Wir haben im Temperaturbereich von 20 - 40°C bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von ADD:CHT die Konzentrationsabnahme von ADD als Funktion der Zeit verfolgt. Aus den Meßdaten resultierte, daß bei großen Überschüssen an CHT die Halbwertszeiten konstant blieben (Zeitgesetz 1.Ordnung), während bei nur geringem Überschuß an CHT die Halbwertszeiten mit dem Fortschreiten der Umsetzung immer kleiner wurden. Dies war weder mit einer Reaktion erster Ordnung noch mit einer solchen höherer Ordnung vereinbar. Diese Beobachtung zwang uns zu dem Schluß, daß bei geringem Überschuß an CHT der ADD für die Bildung eines 2:1-Adduktes bzw. 3:1-Adduktes verbraucht wurde. Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind bereits in B.1.2.4 und 5 erwähnt.

Bei etwa gleichen Konzentrationen an ADD und CHT sollte demnach mindestens die Reaktionsfolge



das kinetische Bild bestimmen.

Diese Ergebnisse sagten noch nichts über die wahre Reaktionsordnung der Reaktionsschritte aus, denn jede Reaktion 2. Ordnung folgt formal einem Zeitgesetz 1.Ordnung, wenn die Konzentration der einen Reaktante konstant gehalten wird. Um die für die Einzelschritte wirklich geltenden Zeitgesetze zu ermitteln, müssen etwa gleiche Konzentrationen an ADD und CHT angewandt werden. Dann gilt

$$(6) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} [\text{ADD}][\text{CHT}] + k_{21} [\text{ADD}][1:1\text{-Addukt}]$$

Um die Gleichung (6) zu lösen, mußten wir eine Variationsmethode verwenden. Derartige Operationen lassen sich mit einem Analogrechner recht einfach durchführen. Es zeigte sich, daß eine sinnvolle Lösung mit k_{11} und k_{21} als Konstanten eines Zeitgesetzes 2. Ordnung erhalten werden kann *). Darüber wird im folgenden Abschnitt eingehend zu berichten sein. In der Gleichung (6) ist zunächst nur der Ausdruck $-\frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} \cdot [\text{ADD}][\text{CHT}]$ lösbar. Es ist deshalb zweckmäßig, diese Gleichung in die Gleichungen (7) und (8) aufzuteilen:

$$(7) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} [\text{ADD}][\text{CHT}] \quad \text{oder}$$

$$(8) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{21} [\text{ADD}][1:1\text{-Addukt}]$$

Der Fall (7) ist realisiert, wenn ADD mit einem 10^3 -fachen Überschuß an CHT umgesetzt wird, Fall (8) ist gegeben bei der Reaktion von ADD mit überschüssigem 1:1-Addukt.

Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse findet sich in den Tabellen 8 - 11. Die Werte für k_{11} und k_{21} wurden nach folgenden Ansätzen ermittelt.

*) An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank nochmals Herrn Dr.G.von Büнау, der mir bei den kinetischen Untersuchungen nicht nur seinen erfahrenen Rat zuteil

Für den Fall hohen (10^3 -fachen) Überschusses an CHT gilt

$$(9) \quad k_{11} = \frac{1}{t \cdot C} \ln \frac{[\text{ADD}]_0}{[\text{ADD}]}$$

Für den Fall geringen (ca. 25-fachen) Überschusses an CHT folgt

$$(10) \quad k_{11} = \frac{1}{t([\text{ADD}]_0 - [\text{CHT}])} \ln \frac{[\text{ADD}][\text{CHT}]_0}{[\text{CHT}][\text{ADD}]_0}$$

$$(11) \quad k_{21} = \frac{1}{t([\text{ADD}]_0 - [\text{A}]_0)} \ln \frac{[\text{ADD}][\text{A}]_0}{[\text{A}][\text{ADD}]_0}$$

C = Konzentration an unverdünntem CHT
= 9,65 Mol/l

$[\text{ADD}]_0$ = Anfangskonzentration an ADD

$[\text{ADD}]$ = Konzentration an ADD zum Zeitpunkt t

$[\text{A}]_0$ = Anfangskonzentration an 1:1-Addukt

Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten in unverdünntem CHT

Temperatur	Anfangskonzentration ADD (10^{-2} Mol)	Halbwertszeit Min.
20°	1,658	88,5
25°	1,009	60
30°	1,576	41
35°	1,435	32
40°	1,576	22,5

werden ließ, sondern auch die Auswertung der Meßergebnisse mit dem Analogrechner eigenhändig besorgte.

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeiten von k_{11} in CHT, Toluol und Acetonitril

Temperatur	Lösungsmittel	DK	ADB Mol/l	CHT Mol/l	k_{11} l/Mol·sek.	mittlerer Fehler
20° ± 0.1°	CHT	2.46	1,658·10 ⁻²	9,65	1,383·10 ⁻⁵	± 0,085·10 ⁻⁵
			0,994·10 ⁻²	9,65	1,462·10 ⁻⁵	± 0,088·10 ⁻⁵
20°	Toluol	2.59	3,987·10 ⁻²	1,001	5,45·10 ⁻⁶	± 1,03·10 ⁻⁶
20°	Acetonitril	27.5	3,980·10 ⁻²	1,001	4,43·10 ⁻⁵	± 0,097·10 ⁻⁵
25°	CHT	2.46	1,003·10 ⁻²	9,65	1,995·10 ⁻⁵	± 0,142·10 ⁻⁵
			1,529·10 ⁻²	9,65	2,01·10 ⁻⁵	± 0,050·10 ⁻⁵
30°	CHT	2.46	0,993·10 ⁻²	9,65	2,96·10 ⁻⁵	± 0,225·10 ⁻⁵
			1,576·10 ⁻²	9,65	2,88·10 ⁻⁵	± 0,081·10 ⁻⁵
35°	CHT	2.46	0,996·10 ⁻²	9,65	3,76·10 ⁻⁵	± 0,275·10 ⁻⁵
			1,435·10 ⁻²	9,65	3,76·10 ⁻⁵	± 0,111·10 ⁻⁵
40°	CHT	2.46	1,146·10 ⁻²	9,65	4,80·10 ⁻⁵	± 0,214·10 ⁻⁵
			1,576·10 ⁻²	9,65	5,28·10 ⁻⁵	± 0,214·10 ⁻⁵
40°	Toluol	2.59	4,000·10 ⁻²	1,000	3,27·10 ⁻⁵	± 0,295·10 ⁻⁵
			4,000·10 ⁻²	1,000	3,00·10 ⁻⁵	± 0,125·10 ⁻⁵
40°	Toluol	2.59	2,000·10 ⁻²	1,000	3,22·10 ⁻⁵	± 0,051·10 ⁻⁵
40°	Acetonitril	27.5	3,996·10 ⁻²	1,000	12,40·10 ⁻⁵	± 0,667·10 ⁻⁵
			4,000·10 ⁻²	1,001	13,77·10 ⁻⁵	± 0,574·10 ⁻⁵

Tabelle 10: Halbwertszeiten mit dem 1:1-Addukt

Temperatur	Lösungsmittel	$[ADD]_0$ Mol/l	$[A]_0$ Mol/l	Halbwertszeit Min.
40°	Toluol	0,04	0,5	4230
				4515
				4880
		0,4	0,5	3575
				3775
				4285

Die Konstanz der Halbwertszeiten für das Verschwinden von ADD war bei der Umsetzung von ADD mit überschüssigem 1:1-Addukt nicht befriedigend. Der Überschuß an 1:1-Addukt konnte nicht beliebig groß gewählt werden, da das 1:1-Addukt eine nicht zu vernachlässigende Endabsorption zeigte, deren unbestimmbare Änderung mit dem Fortschreiten der Reaktion eine zusätzliche Fehlermöglichkeit bedingte.

Tabelle 11: k_{21} in Toluol

Temperatur	Lösungsmittel	$[ADD]_0$ Mol/l	$[A]_0$ Mol/l	k_{21} 1/Mol·Sek	mittlerer Fehler
40°	Toluol	0,04	0,5	$0,633 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,056 \cdot 10^{-5}$
		0,4	0,5	$0,933 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,112 \cdot 10^{-5}$

B.2.2 Prüfung des Zeitgesetzes der Reaktion von ADD mit CHT unter Zuhilfenahme eines Analogrechners

Wir wollen jetzt die Fälle betrachten, in denen wir stets beide Glieder der Gleichung (6) berücksichtigen müssen.

$$(6) \quad - \frac{d[ADD]}{dt} = k_{11} [ADD] \cdot [CHT] + k_{21} [ADD] [1:1\text{-Addukt}]$$

Wir können zwar das zeitabhängige Glied CHT durch seine Abhängigkeit von [ADD] und [1:1-Addukt] ausdrücken, behalten aber immer neben [ADD] (als meßbare Größe) eine zweite, von der Zeit abhängige Größe wie [1:1-Addukt].

$$(12) \quad [\text{CHT}]_0 - [\text{CHT}] = [\text{ADD}]_0 - [\text{ADD}] - 1/2([\text{ADD}]_0 - [\text{ADD}] - [1:1\text{-Addukt}])$$

$$(13) \quad [\text{CHT}] = 1/2([\text{ADD}] - [1:1\text{-Addukt}]) + ([\text{CHT}]_0 - 1/2[\text{ADD}]_0)$$

Durch Einsetzen von (13) in (6) und Einführen der folgenden Abkürzungen erhalten wir (14).

$$k_{11} = 2 k_1 = \frac{k_2}{[\text{CHT}]_0 - 1/2 [\text{ADD}]_0}; \quad k_{21} = k_3$$

$$(14) \quad - \frac{d [\text{ADD}]}{d t} = k_1 [\text{ADD}] ([\text{ADD}] - [1:1\text{-Addukt}]) + k_2 [\text{ADD}] + k_3 [\text{ADD}] \cdot [1:1\text{-Addukt}]$$

Gleichung (14) wird nun schaltungsmäßig in einen PACE-Analog-Rechner eingefüttert. Ein Schreiber zeichnet das vom Rechner gerechnete $-\frac{d [\text{ADD}]}{d t}$ auf. (Hinweise auf die Funktionen im Analog-Rechner und das eingefütterte Programm finden sich im experimentellen Teil). Die vom Rechner berechneten Kurven werden mit Meßkurven verglichen und durch Variation der k_1 , k_2 und k_3 entsprechenden maschinellen Parametern den gemessenen Werten angeglichen. Die auf diese Weise ermittelten Werte für k_{11} und k_{21} finden sich in Tabelle 12 und sind dort den für Grenzfälle B.2.1 "manuell" bestimmten Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Verfahren ermittelten Konstanten ist ausreichend um Gewißheit darüber zu geben, daß die gewählten kinetischen Ansätze den wahren Verhältnissen entsprechen.

Tabelle 12: Bestimmung von k_{11} und k_{21} mit einem Analog-Rechner (in Toluol 40°C)

CHT Mol/l	ADD Mol/l	1:1-Addukt Mol/l	k_{11} 1/Mol·Sek	mittlerer Fehler	k_{21} 1/Mol·Sek	mittlerer Fehler
<u>"maschinelle Werte"</u>						
(A) 1,0	0,8	-	$4,2 \cdot 10^{-5}$		$1,0 \cdot 10^{-5}$	
(B) 1,0	0,8	-	$4,0 \cdot 10^{-5}$		$1,0 \cdot 10^{-5}$	
(F) 0,4	1,0	-	$4,0 \cdot 10^{-5}$		$0,8 \cdot 10^{-5}$	
(E) 0,2	1,0	-	$3,0 \cdot 10^{-5}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	
(C) 1,0	0,4	-	$3,4 \cdot 10^{-5}$		$1,5 \cdot 10^{-5}$	
<u>"manuelle Werte"</u>						
1,0	0,08	-	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,051 \cdot 10^{-5}$		
1,0	0,04	-	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,190 \cdot 10^{-5}$		
-	0,40	0,50			$0,933 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,112 \cdot 10^{-5}$
-	0,04	0,50			$0,633 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,056 \cdot 10^{-5}$

In Abb. 3 sind die Messungen A, B, C, F und E dargestellt. Die eingetragenen Meßpunkte wurden durch spektral-photometrische Verfolgung der Abnahme von [ADD] erhalten. Die ausgezogenen Kurven wurden vom Analog-Rechner berechnet. Die Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend.

B.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit CHT

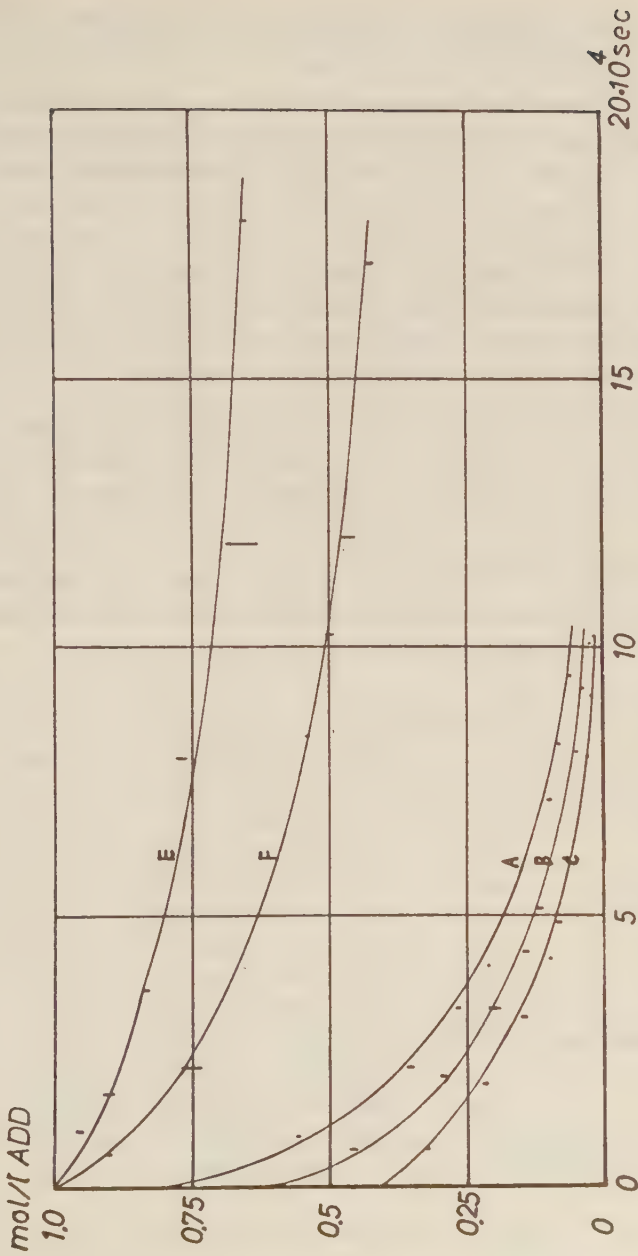
Mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung wurden die Aktivierungsenergie E_A und die Aktionskonstante A ermittelt. Die Aktivierungsentropie ließ sich nach der Beziehung von $A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R}$ bestimmen (vergl. A.8.c). Die Zahlenwerte für die Berechnung der kinetischen Größen finden sich im experimentellen Teil. Die gefundenen E_A , A und ΔS -Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: E_A , A und ΔS für $\text{ADD} + \text{CHT} \xrightarrow{k_{11}} 1:1\text{-Addukt}$

Lösungsmittel		CHT	Toluol	Acetonitril
k_{11}	20° (1/Mol.Sek)	$1,424 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$
k_{11}	40° (1/Mol.Sek)	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$13,09 \cdot 10^{-5}$
E_A	(Kcal/Mol)	$11,45 \pm 1,58$	$15,7 \pm 1,86$	$9,85 \pm 0,476$
A	(1/Mol.Sek)	$5,01 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^6$	$1,003 \cdot 10^3$
log A mittl. Fehler		$3,700 \pm 1,168$	$6,467 \pm 1,297$	$3,001 \pm 0,320$
ΔS^* (Cal/Grad.Mol)		-41,61	- 30,9	-44,8

*) bezogen auf Standard-Zustand von 1 Mol/l

Abb. 3 Meßpunkte und berechnete Kurve durch ein Analog-Rechner



B.2.4 Der Einfluß von Zusätzen auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Um den Chemismus der Reaktion von ADD und CHT näher zu studieren, haben wir den Einfluß einer Reihe von Zusätzen geprüft. Einen Aufschluß über ihre Natur sollte ggf. ihre Wechselwirkung mit Basen und Säuren, mit Inhibitoren und Radikalkettenstartern geben. R.HUISGEN et al. 9, 29) konnten mit derartigen Techniken beim Studium von verwandten Additionsreaktionen des ADD z.B. bei der Anlagerung von Fluoren zum Fluorenyl-(9)-hydrazodicarbonester den radikalischen Ablauf nachweisen.

Wir wählten als Base Pyridin; als Säure Eisessig, als Inhibitor Acrylnitril und als Kettenstarter Azoisobuttersäuredinitril. Wie experimentell festgestellt wurde, geht keiner dieser Hilfsstoffe eine Reaktion mit ADD ein.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14: Einfluß von Zusätzen auf k_{11} in unverdünntem CHT bei 40°C

Zusatz	Mol/l	ADD ₀ (Mol/l)	k_{11} (1/Mol.Sek)	mittlerer Fehler
Pyridin	ca. 0,6	$1,405 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,466 \cdot 10^{-5}$
		$1,169 \cdot 10^{-2}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,428 \cdot 10^{-5}$
Eisessig	ca. 0,8	$1,335 \cdot 10^{-2}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,774 \cdot 10^{-5}$
		$1,482 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,573 \cdot 10^{-5}$
Acrylnitril	2,125	$1,643 \cdot 10^{-2}$	6,606	$\pm 0,344 \cdot 10^{-5}$
	1,797	$1,038 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,715 \cdot 10^{-5}$
Azoisobuttersäuredinitril	0,0698	$1,069 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,415 \cdot 10^{-5}$
		$1,11 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,532 \cdot 10^{-5}$
kein	-	$1,146 \cdot 10^{-2}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,214 \cdot 10^{-5}$
		$1,576 \cdot 10^{-2}$	$5,27 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,235 \cdot 10^{-5}$

Zusammenfassend:

Beeinflussung der Reaktion durch Pyridin:	geringfügige Verlangsamung
durch Eisessig:	geringfügige Beschleunigung
durch Acrylnitril:	geringfügige Beschleunigung
durch Azoisobuttersäuredinitril:	keine

Der Effekt beim Zusatz von Pyridin liegt sicher außerhalb der Fehlergrenze, während eine Wirkung des Eisessigs unsicher ist. Dabei ist zu bedenken, daß die Protonenaktivität des Eisessigs in unpolaren organischen Lösungsmitteln besonders niedrig ist. Versuche mit stärkeren Säuren ließen sich aber nach unserer Methode nicht durchführen, da diese mit ADD und CHT sofort dunkle Schmierer bildeten, die jede Messung unmöglich machten.

Azoisobuttersäuredinitril verursachte keine Wirkung; allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß seine Zerfallsrate bei 40°C noch sehr klein ist ($3,3 \cdot 10^{-7} \text{ Sek}^{-1}$) *). Acrylnitril beschleunigte überraschenderweise die Reaktion von ADD und CHT geringfügig. Für diesen Effekt ist wohl die größere Polarität des in erheblicher Konzentration angewandten Acrylnitrils verantwortlich (DK von Acrylnitril: 25,4; DK von CHT: 2,46). Um diese Vorstellung zu unterstützen, setzten wir in einem Kontrollversuch einer Lösung von $3,21 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ADD in CHT bei 40°C 2 Mol/l Acetonitril (DK 37,5) zu: k_{11} nahm von $5,03 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$ (ohne Acetonitril) auf $7,53 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$ zu.

Nach unseren Befunden können wir sagen, daß bei der Reaktion von ADD und CHT keine freien Mono-Radikale auftraten. Die Existenz ionischer Zwischenstoffe ist ebenfalls unwahrscheinlich: besonders der geringe Einfluß der Polarität des Lösungsmittels spricht dagegen. Andernfalls sollte man nämlich eine "Dramatische Lösungsmittelabhängigkeit"⁹⁾ erwarten.

*) Zerfallsrate wurde aus experimentellen Daten ³⁰⁾ berechnet.

B.2.5 Vorschlag für den Chemismus der Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Wenn wir noch einmal unsere Ergebnisse betrachten, so muß der Chemismus der Dunkelreaktion von ADD und CHT folgenden Anforderungen genügen:

1. Es dürfen keine freien ionischen Zwischenstoffe auftreten.
2. Es dürfen keine freien Monoradikale auftreten.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß vom Lösungsmittel wenig abhängen.
4. Die geringe Aktivierungsenergie, die kleine Aktionskonstante und die stark negative Aktivierungsentropie müssen erklärt werden.

Nach J. HINE ³¹⁾ gibt es neben den polaren Reaktionen und Radikalreaktionen einen dritten Reaktionstyp, der unter dem Namen Mehrzentrenreaktion bekannt geworden ist:

"... Als Mehrzentrenreaktionen bezeichnet man solche, in denen die Ausgangsprodukte in die Endprodukte übergehen, ohne daß zwischendurch ungepaarte Elektronen oder Ionen auftreten oder verschwinden. Es gibt dabei mehrere Schlüsselatome, von denen jedes im Übergangszustand gleichzeitig eine neue Bindung eingeht und eine alte löst. Diese Definition läßt folgende charakteristischen Eigenschaften dieser Reaktion erwarten: Ihre Geschwindigkeiten sollten im allgemeinen vom Lösungsmittel nur geringfügig beeinflußt werden und in den meisten Fällen in der Gasphase und in Lösung ähnlich sein. Sie sollten weder durch Initiatoren noch durch Inhibitoren beeinflußt werden, noch sonstige Kennzeichen von Kettenreaktionen aufweisen. Sie sollten nicht lichtkatalysiert sein. Sie sollten weder Säure- noch Basenkatalyse erfordern, wenn es auch Fälle gibt, in denen diese auftritt ..."

Wie man sieht, entspricht die Reaktion von ADD mit CHT tatsächlich allen Kriterien für eine Mehrzentrenreaktion. Mehrzentrenreaktionen sind auch durch beträchtlich

negative Aktivierungsentropien ausgezeichnet, da der Übergangszustand auf Grund des cyclischen Mechanismus' einige Freiheitsgrade weniger besitzt als die Ausgangsprodukte³²⁾. Die Aktivierungsenergien derartiger Reaktionen sind oft relativ klein, das gleiche gilt für die Aktionskonstanten³³⁾. Zum Vergleich haben wir in Tabelle 15 die kinetischen Daten³³⁾ einiger Mehrzentrenreaktionen (allerdings handelt es sich dabei um Gasphasenreaktionen) mit den Daten für die Reaktion von ADD und CHT in Toluol verglichen.

Nach den Vergleichen der Tabelle 15 fügt sich die Reaktion von ADD und CHT gut in das Bild anderer Mehrzentrenreaktionen ein. Die besonders kleine Aktionskonstante weist auf einen sehr ungünstigen sterischen Faktor hin. Der Übergangszustand setzt demnach eine außerordentlich spezifische Anordnung von ADD und CHT voraus.

Tabelle 15: Geschwindigkeitsparameter von Mehrzentrenreaktionen

Reaktion	E_A (kcal/Mol)	A (1/Mol·Sek)	ΔS^* (cal/Mol·Grad)
ADD + CHT in Toluol	15,7	$2,93 \cdot 10^6$	- 30,9
Dimerisierung von 	14,9	$8,5 \cdot 10^4$	- 40
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ + 	15,2	$1,0 \cdot 10^6$	- 35
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ + Butadien	22,0	$9,0 \cdot 10^5$	- 35
$\text{CH}_2\text{=CH-CHO}$ + Isopren	18,7	$1,0 \cdot 10^6$	- 35
ADD + CHT in CHT	11,45	$5,33 \cdot 10^3$	- 41,6
ADD + CHT in Acetonitril	9,85	$1,0 \cdot 10^3$	- 44,8

*) In diesen Arbeiten wurden alle Aktivierungsentropien auf einen Standard-Zustand von 1 Mol/l bezogen. Literaturdaten wurden entsprechend umgerechnet (um auf 1 Mol/ml zu beziehen, muß man zu den angegebenen Werten 13,7 cal/Mol·Grad addieren!).

In Tabelle 15 haben wir nochmals gezeigt, in welcher Weise E_A und A von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Für die Dimerisierung des Cyclopentadiens in der flüssigen Phase finden sich einige Angaben ³⁴⁾, die wir in Tabelle 16 vergleichend zusammengestellt haben. Die gleichen Autoren untersuchten auch die Gasphasendimerisierung des Cyclopentadiens ³⁵⁾; ihre Werte hierfür, die etwas von den entsprechenden der Tabelle 15 abweichen, sind der Ordnung halber mit aufgeführt.

Tabelle 16: Dimerisierung von  in div. Lösungsmitteln

Lösungsmittel	DK	E_A (kcal/Mol)	A (l/Mol·Sek)	k_{20° (l/Mol·Sek)
Paraffin	ca.1,97	17,4	$1,3 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^{-7}$
CCl_4	2,24	17,1	$5 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
Benzol	2,28	16,4	$1,3 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
Nitrobenzol	34,8	15,1	$3,2 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Äthanol	24,3	16,4	$2,5 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Eisessig *	6,15	14,7	$1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Gasphase	-	16,7	$1,3 \cdot 10^6$	-

E_A und A werden auch bei diesem Beispiel - wie im Fall ADD und CHT - mit wachsender Polarität des Lösungsmittels kleiner. Auch in dieser Beziehung weist sich die Reaktion von ADD mit CHT als Mehrzentrenreaktion aus.

Auch die Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit CHT zeigt eine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels: ΔS wird mit zunehmender Polarität stärker negativ; d.h. daß der Ordnungsgrad des Übergangszustandes mit der Lösungsmittelpolarität wächst. Die gleiche Abhängigkeit von ΔS ergibt sich aus den Daten der Tabelle 16, wenn man

*) unsichere Werte, da in diesem Fall Nebenreaktionen beobachtet wurden.

nach

$$(15) \quad \Delta S = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{k \cdot T}$$

die Aktivierungsentropien für die Dimerisation des Cyclopentadiens ermittelt.

Dieser Befund ist ein weiteres Argument gegen die Ausbildung eines polaren Übergangszustandes bei der Reaktion von ADD mit CHT: würde nämlich ein polarer Übergangszustand durchlaufen, so würde die durch ihn bedingte Orientierung von Lösungsmittelmolekülen für unpolare Lösungsmittel eine größere Entropieabnahme bedeuten als für polare. Polare Lösungsmittel weisen von vornherein eine größere Orientierung zueinander auf als unpolare; sie erfahren also durch einen polaren Übergangszustand eine geringere Entropieänderung als unpolare Lösungsmittel ³⁶⁾.

Nachdem wir sichergestellt haben, daß die Reaktion von ADD mit CHT zum 1:1-Addukt eine Mehrzentrenreaktion ist, wollen wir uns Gedanken über die sterische Anordnung im Übergangszustand machen. Baut man sich CHT in "Dreiding-Modellen" auf, so hat es die Form eines Bootes, ist also ein nichtebenes Ringsystem.

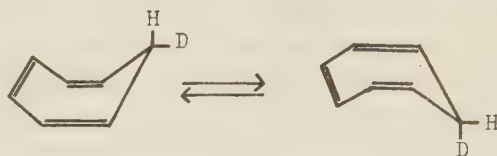
W. von E.DOERING ³⁷⁾ hatte vor einigen Jahren für CHT eine planare Struktur vorgeschlagen und eine besonders starke Beteiligung von 1.6-Wechselwirkungen am Grundzustand angenommen. Diese Vorstellungen sind in der letzten Zeit aufgegeben worden, denn die Nichtplanarität des CHT ist durch chemische Untersuchungen ¹⁾ so wie durch Analyse des IR- ²⁾ und Mikrowellenspektrums ³⁾, durch Elektronenbeugung ⁴⁾ und durch Studium des NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen ⁵⁻⁷⁾ nachgewiesen worden.

Nach diesen Untersuchungen stellt CHT ein bootförmiges Molekül dar, das sich in einem schnell fluktuierenden Gleichgewicht [2] befindet.

[2]



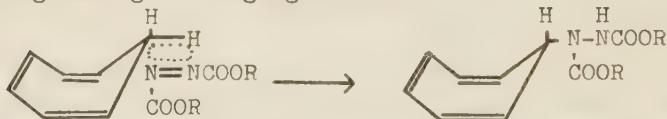
Im Falle des 7-Deuterio-CHT konnte dieses Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen durch das Auftreten von zwei verschiedenen Signalen für das Methylenproton nachgewiesen werden 5, 6).



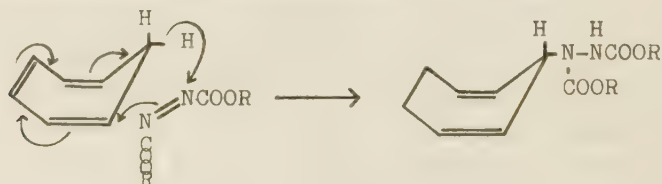
Dabei zeigte sich, daß das Conformere mit H syn zum Ring energetisch bevorzugt ist.

Es lassen sich nun folgende Modelle für den Übergangszustand bei der Reaktion von ADD mit CHT diskutieren:

1.) Viergliedriger Übergangszustand:



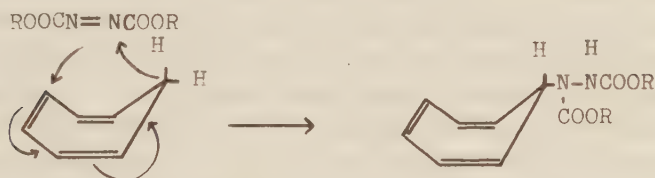
2.) Fünfgliedriger Übergangszustand:



3.) Sechsgliedriger Übergangszustand:



4.) Siebengliedriger Übergangszustand:



auf Grund allgemeiner Erfahrungen und in Analogie z.B. zur Reaktion von ADD mit 1.3-Diärylpropenen ⁹⁾ kann man dem Modell 3 den Vorzug geben, da sechsgliedrige Übergangszustände allgemein begünstigt erscheinen; die übrigen Modelle sind jedoch nicht einwandfrei auszuschließen. Eine Entscheidung ist nun mit Hilfe von 7-Deuterio-CHT möglich, daß sich durch Umsetzung von $C_7H_7^+Br^-$ mit $LiAlD_4$ leicht gewinnen läßt ¹⁰⁾. In allen Modell-Fällen kann man erwarten, daß sich etwa 50 % des Deuteriums als $-ND$ im Reaktionsprodukt finden, während die anderen ca. 50 % Auskunft über den Übergangszustand geben sollten, da in

Fall 1.) D an C7 sein sollte, in

Fall 2.) D an C1 bzw. C6, in

Fall 3.) D an C2 bzw. C5 und in

Fall 4.) D an C3 bzw. C4 sein sollte.

Diese 4 Möglichkeiten lassen sich mit Hilfe des NMR-Spektrums des Addukts aus ADD und 7-D-CHT prüfen. Die Integration des in CCl_4 aufgenommenen Spektrums ergab folgendes Ergebnis:

$O-\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$	$O-\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$	$C \begin{smallmatrix} \swarrow N \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6-CH \\ 1-CH \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5-CH \\ 2-CH \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4-CH \\ 3-CH \end{smallmatrix}$	NH
τ 8,75	5,83	5,9	4,48	3,9	3,41	2,5
Inte- gral 6,0	5,0		1,9	1,3	2,0	0,8

Hieraus ergibt sich, daß 0,7 H an C2 und C5 durch Deuterium ersetzt sind. Demzufolge wird also bei der Adduktbildung der sechsgliedrige Übergangszustand (Modell 3) durchlaufen. Ob das Fehlen von 0.1 H an C1/C6 beweisend für einen im geringen Maße ablaufenden 4-Zentrenprozeß ist, ist fraglich, da diese Abweichung größenordnungsmäßig dem mittleren Fehler der Integration entspricht (Mittelwert aus 3 Messungen verwendet). Auf jeden Fall läßt sich aus den Daten auch ein kräftiger Isotopeneffekt erkennen, da nach der Menge H an N ca. 4 mal so häufig eine C-H als eine C-D-Bindung getrennt wird. Für den kinetischen Isotopeneffekt ergibt sich also

$$\frac{k_H}{k_D} = 4$$

ein Wert, der größenordnungsmäßig durchaus im Bereich der Erwartung für einen cyclischen Prozeß liegt ⁹⁾.

Die Befunde mit deuteriertem CHT stützen außerdem die bereits anderweitig begründete Folgerung, daß bei der Reaktion zwischen CHT und ADD keine freien $C_7H_7^+$ oder C_7H_7X auftreten, da durch diese symmetrischen Zwischenprodukte eine statistische Verteilung von Deuterium über die 7-Atome des Ringes im Addukt bedingt würde.

Eine Frage verdient noch besondere Beachtung: warum reagiert ADD mit CHT unter substituierender Addition und mit dem 1:1-Addukt aus ADD und CHT vorwiegend unter 1.4-Addition? Wo liegt die Triebkraft, die die "Weiche" für die substituierende Addition oder die 1.4-Addition stellt?

Wenn der Annäherung von ADD und der Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustandes durch einen Substituenten an C7 keine besonderen sterischen Schwierigkeiten erwachsen (ein Substituent in 7-Stellung sollte bevorzugt in der pseudoäquatorialen Position sein, also keine besondere sterische Hinderung verursachen), dann sollte eine mögliche Konkurrenz zwischen substituierender Addition und 1.4-Addition ganz entscheidend von der Beeinflussung der Bindungsenergie C7-H durch den Substituenten abhängen. Wir haben aus dem erheblichen Isotopieeffekt bereits gelernt, daß der Trennung dieser Bindung eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Diese Überlegungen haben uns zu einer Reihe von Untersuchungen an 7-substituierten Cycloheptatrienen geführt, die in Abschnitt C erörtert werden. Wir werden die abgeschnittene Frage daher dort dann eingehend diskutieren.

Abschließend wollen wir noch einmal eine Arbeit von R. HUISGEN und H. POHL aus dem Jahr 1960 würdigen ⁹⁾. In dieser Arbeit wurde nicht nur an Hand substituierter 1.3-Diarylpropene die obligate Verschiebung der Doppelbindung bei der indirekten substituierenden Addition von ADD nachgewiesen, sondern auch der Chemismus eingehend diskutiert. Auf Grund des geringen Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit und aus der Unwirksamkeit von Zusätzen (z.B. Polyphosphorsäure, Kaliumcarbonat, Acrylnitril, Dibenzoylperoxyd) schlossen die Autoren auf eine Mehrzentrenreaktion: "Dieser einstufige, cyclische Prozeß läuft "neutral" ab". Kinetische Größen wie E_A , A und ΔS wurden von den Autoren nicht angegeben. Durch unsere Untersuchungen werden die Argumente von R. HUISGEN und H. POHL nicht nur unterstützt sondern auch ergänzt.

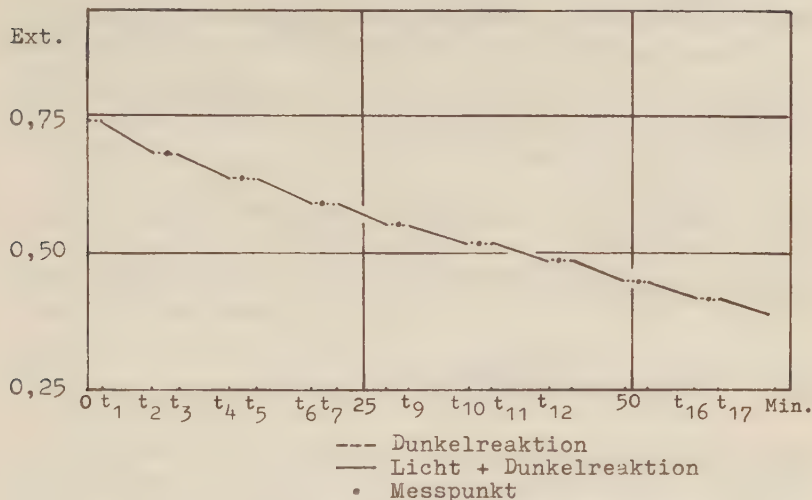
B.3 Die Wirkung des Lichts bei der Reaktion von ADD mit CHT

Die Einwirkung des Lichts auf die Reaktion von ADD mit CHT sollte durch vergleichende Betrachtung mit der Dunkelreaktion ermittelt werden. Um eine Vorstellung von der Größenordnung der anzuwendenden Strahlenquellen zu erhalten, haben wir zunächst eine rohe Bestimmung der Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT bei 20°C vorgenommen.

B.3.1 Die Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT

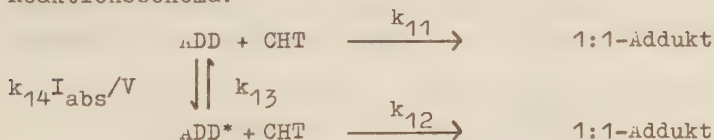
Eine temperierte Küvette wurde auf einer optischen Bank hinter einer Blende so angeordnet, daß sie mit dem gebündelten und gefilterten Licht ($\lambda > 366$ nm) einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W bestrahlt werden konnte. Zunächst wurde der eingestrahelte Quantenstrom mit Hilfe einer Uranyloxalat-Aktinometerlösung bestimmt ^{38, 39)} und danach eine Lösung von ADD in CHT in die gleiche Bestrahlungs-Position gebracht. Dabei wurde so verfahren, daß jeweils 5 Minuten lang bestrahlt (Dunkel- und Photoreaktion) und innerhalb von jeweils 2 Minuten die Extinktionsabnahme des ADD vermessen wurde (Dunkelreaktion). In Abbildung 4 ist diese Meßweise dargestellt.

Abb. 4 Extinktionsabnahme des ADD



Um aus den Meßdaten die Quantenausbeute bestimmen zu können, geht man folgendermaßen vor:

Reaktionsschema:



(I_{abs} = im Meßvolumen V absorbierter Quantenstrom)

Nach diesem Reaktionsschema ergibt sich:

Dunkelreaktion ($I_{\text{abs}} = 0$)

$$(7) - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} [\text{ADD}] \cdot [\text{CHT}] \longrightarrow$$

$$[\text{ADD}] = [\text{ADD}]_0 e^{-k_{11} t [\text{CHT}]}$$

Photoreaktion + Dunkelreaktion

$$(16) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} [\text{ADD}][\text{CHT}] + k_{14} I_{\text{abs}}/V - k_{13} [\text{ADD}^*]$$

Wir nehmen an, daß für $[\text{ADD}^*]$ die Stationaritätsbedingung erfüllt ist:

$$(17) \quad - \frac{d[\text{ADD}^*]}{dt} = 0 = k_{14} I_{\text{abs}}/V - (k_{12}[\text{CHT}] + k_{13}) [\text{ADD}^*]$$

Aus (17) folgt dann:

$$(18) \quad [\text{ADD}^*] = \frac{k_{14} I_{\text{abs}}/V}{k_{12}[\text{CHT}] + k_{13}}$$

Einsetzen von (18) in (16) führt zu:

$$(19) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11}[\text{ADD}][\text{CHT}] + \left(1 - \frac{k_{13}}{k_{12}[\text{CHT}] + k_{13}}\right) \cdot \frac{k_{14} I_{\text{abs}}/V}{k_{12}[\text{CHT}] + k_{13}}$$

Wie leicht einzusehen, ist die Quantenausbeute der Photoreaktion:

$$(20) \quad \varphi = \frac{k_{12} [\text{CHT}]}{k_{12} [\text{CHT}] + k_{13}}$$

Einsetzen von (20) in (16) und Umformen ergibt:

$$(21) \quad - \frac{d[\text{ADD}]}{dt} = k_{11} [\text{ADD}][\text{CHT}] + k_{14} I_{\text{abs}}/V \cdot \varphi$$

In Gleichung (21) steckt als bislang unbestimmbare Variable I_{abs} ; wir müssen daher einen Zusammenhang zwischen dem bereits durch die Aktinometrie ermittelten eingestrahnten Quantenstrom I_0 und I_{abs} herleiten.

Im System ADD und CHT absorbiert unter den Einstrahlungsbedingungen ADD das vom Quecksilberhochdruckbrenner emittierte Licht; und zwar die Linien bei 405/408 nm und 436 nm⁴⁰⁾. Für diese Verhältnisse ergibt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$(22) \quad I_{\text{abs}} = I_0(405) (1 - 10^{-E_{405}}) + I_0(436) (1 - 10^{-E_{436}})$$

(E = Extinktion)

Da für sehr kleine E gilt: $I_{\text{abs}} \sim I_0 E$, kann man in 1. Näherung (22) umformen zu:

$$(23) \quad I_{\text{abs}} \approx I_0(405) E_{(405)} \cdot f_{(405)} + I_0(436) E_{(436)} \cdot f_{(436)}$$

Die Faktoren f sollen dabei der Tatsache Rechnung tragen, daß im Bereich größerer E eine Proportionalität zwischen I_{abs} und I_0 nicht gut erfüllt ist. Für bestimmte Bereiche von E lassen sich geeignete Werte für aus dem Diagramm E gegen I_{abs}/I_0 ermitteln; f entspricht der Steigung derjenigen Geraden vom Koordinatennullpunkt aus, die sich im gewählten Bereich von E der Kurve E gegen I_{abs}/I_0 am besten anpaßt.

Da ja $E = \epsilon \cdot [\text{ADD}] \cdot d$ nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist, können wir (23) umformen zu

$$(24) \quad I_{\text{abs}} \approx [\text{ADD}] \cdot I_0(405) \epsilon_{405} d f_{(405)} + I_0(436) \epsilon_{436} d f_{(436)}$$

Wir schreiben dann abkürzend:

$$(25) \quad I_{\text{abs}} \approx [\text{ADD}] \cdot s \quad \text{und setzen (25) in Gleichung (21) ein:}$$

$$(26) \quad - \frac{d [\text{ADD}]}{dt} = [\text{ADD}] \cdot (k_{11} [\text{CHT}] + k_{14} \mathcal{P}_{S/V}) = k_f [\text{ADD}]$$

Integration von (26) liefert:

$$(27) \quad [\text{ADD}] = [\text{ADD}]_0 e^{-k\varphi t}; \quad [\text{ADD}]_0 = \text{Anfangskonzentration}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (7) und (27) sind wir jetzt in der Lage, unter den von uns gewählten Meßbedingungen

$$- \frac{d[\text{ADD}]}{dt} \text{ mit } \varphi \text{ zu verknüpfen.}$$

Wir wollen jetzt feststellen, welcher Zusammenhang zwischen der Anfangskonzentration an ADD und der jeweiligen Konzentration zum Zeitpunkt t besteht.

Zum Zeitpunkt t_1 ($\frac{\Delta t}{2}$ nach Messbeginn):

$$[\text{ADD}]_1 = [\text{ADD}]_0 e^{-k_{11}[\text{CHT}] \Delta t/2}$$

$$\begin{aligned} \text{Nach } t_2: [\text{ADD}]_2 &= [\text{ADD}]_1 e^{-k\varphi (t_2 - t_1)} \\ &= [\text{ADD}]_0 e^{-k_{11}[\text{CHT}] \Delta t/2} e^{-k\varphi \Delta t'} \end{aligned}$$

$\Delta t' = \text{Belichtung } 5 \text{ Minuten}$

$$\begin{aligned} \text{Nach } t_3: [\text{ADD}]_3 &= [\text{ADD}]_2 e^{-k_{11}[\text{CHT}] \Delta t} \\ &= [\text{ADD}]_0 e^{-k \Delta t'} e^{-3/2 k_{11}[\text{CHT}] \Delta t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nach } t_4: [\text{ADD}]_4 &= [\text{ADD}]_3 e^{-k\varphi \Delta t} \\ &= [\text{ADD}]_0 e^{-2k\varphi \Delta t'} e^{-3/2 k_{11}[\text{CHT}] \Delta t} \end{aligned}$$

$$\text{Nach } t_{2n}: [\text{ADD}]_{2n} = [\text{ADD}]_0 e^{-nk\varphi \Delta t'} e^{-(n-1/2)k_{11}[\text{CHT}] \Delta t}$$

$$\text{Endkonzentration: } [\text{ADD}]_{2n+1} = [\text{ADD}]_0 e^{-nk_{11}[\text{CHT}] \Delta t} e^{-nk\varphi \Delta t'}$$

$$(28) \quad e^{-nk\varphi \Delta t'} = \frac{[\text{ADD}]_{2n+1} e^{nk_{11}[\text{CHT}] \Delta t}}{[\text{ADD}]_0}$$

$$(29) \quad nk_{\varphi} \Delta t' = \ln \frac{[ADD]_0 e^{-nk_{11}[CHT] \Delta t}}{[ADD]_{2n+1}}$$

$$(30) \quad k_{\varphi} = 1/n \Delta t' \quad \ln \frac{[ADD]_0 e^{-nk_{11}[CHT] \Delta t}}{[ADD]_{2n+1}}$$

Indem wir k_{φ} nach Gleichung (26) ausdrücken und (30) nach φ auflösen erhalten wir:

$$(31) \quad \varphi = V/k_{14} \cdot s \left[1/n \Delta t' \left(\ln \frac{[ADD]_0 e^{-nk_{11}[CHT] \Delta t}}{[ADD]_{2n+1}} - k_{11}[CHT] \right) \right]$$

Mit Hilfe der Gleichung (31) können wir nun aus unseren Meßdaten ermitteln. Wir erhalten so (Rechnung vgl. exp. Teil):

$$\varphi \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ (bei } 20^{\circ}\text{C)}$$

Dieser Wert ist auf Grund der angewandten Näherungen sicher nicht sehr genau; auf jeden Fall erhalten wir so eine Vorstellung von der Größenordnung der Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT.

B.3.2 Worin besteht die beschleunigende Wirkung des Lichts bei der Addition von ADD an CHT?

Für die beschleunigende Wirkung des Lichts auf die Addition von ADD an CHT müssen mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden.

- 1.) Photochemische Bildung von cis-ADD, der mit CHT in einer anschließenden Dunkelreaktion schneller als trans-ADD reagiert. Dabei könnte das Produkt der sub-

stituierenden Addition, wie es mit trans-ADD erhalten wird, entstehen; es ist auch 1,4-Addition von cis-ADD denkbar, was in Analogie zur Reaktion von CHT mit Azodicarbonsäure-N-phenylimid wäre ¹¹⁾.

2.) Direkte Reaktion von angeregtem ADD (ADD*) mit CHT, die schneller als die thermische Reaktion von trans-ADD mit CHT erfolgt. Eine direkte Reaktion von ADD* mit CHT kann - abgesehen davon, daß wie unter 1.) diskutierte subst. oder 1.4-Addition erfolgen kann - mechanistisch auf mindestens 3 verschiedene Weisen erfolgen:

- a) Primäre Dehydrierung von CHT durch ADD* zu C_7H_7x und xADDH, Kombination von xADDH und xC_7H_7 zu C_7H_7ADDH , $C_7H_7-C_7H_7$ und ADDH-ADDH sowie Bildung von HADDH zu erwarten. Radikalkettencharakter der Reaktion sollte durch Inhibitoren beeinflusst werden.
- b) Addition von ADD* an CHT zum Adduktbiradikal ¹²⁾ xADD-CHTx, das sowohl in die Ausgangskomponenten im Grundzustand zurückspalten als sich auch durch substituierende oder 1.4-Addition stabilisieren könnte. Der sichere Nachweis von Adduktbiradikalen gründet sich entweder auf den Nachweis des 'Paramagnetismus' dieser Zwischenstoffe ¹³⁾ oder auf eine Umlagerung ¹⁴⁾ (z.B. cis/trans) eines geeignet gewählten Reaktionspartners.
- c) Einstufige Addition von ADD* an CHT in einer über einen cyclischen Übergangszustand verlaufenden Mehrzentrenreaktion. Ein derartiger Prozeß wäre vergleichbar mit der photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Olefine unter Substitution in der indirekten Allylstellung, die einstufig über einen hochgeordneten Übergangszustand verläuft ¹⁵⁾.

Um nun zwischen dieser Vielfalt von Möglichkeiten entscheiden zu können, war eine Reihe von experimentellen Untersuchungen erforderlich. Und zwar wurde geprüft:

Die Identität der Produkte der thermischen und der photochemischen Reaktion.

Das Verhältnis der Reaktionskonstanten für die thermische Reaktion von cis- und trans-ADD mit CHT.

Die durch intensive Bestrahlung maximal erreichbare Beschleunigung der Reaktion von ADD mit CHT.

Der Einfluß von Acrylnitril (als potentieller Inhibitor) auf die Photoreaktion von ADD mit CHT.

Das Auftreten von paramagnetischen Zwischenstoffen bei der Photoreaktion von CHT mit ADD.

Die Möglichkeit der Umlagerung von 7-D-CHT bei der Umsetzung mit ADD unter Belichtung.

Um das Ergebnis dieser nachstehend geschilderten Untersuchungen vorwegzunehmen: Es erfolgt eine direkte Reaktion von ADD* mit CHT, die als über einen cyclischen Übergangszustand verlaufende Mehrzentrenreaktion aufgefaßt werden muß.

B.3.3 Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und der thermischen Reaktion von ADD mit CHT

Da die Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT sich als recht klein erwiesen hatte, war zunächst genau zu prüfen, ob das Produkt der Photoreaktion mit demjenigen der Dunkelreaktion identisch war. Um den Anteil der Photoreaktion gegenüber der Dunkelreaktion in Bezug auf den Umsatz vergleichbar zu machen, haben wir verdünnte Lösung von ADD in CHT mit dem gefilterten Licht ($\lambda > 366$ nm) einer Xenonhochdrucklampe (Kinoprojektor FH-X-66 für Kaltlichtprojektion) bestrahlt. Durch die recht hohen Einstrahlungsdichten kam der Photoreaktion ein erheblicher Anteil zu (Vergl. dazu B.3.4 und 5).

Zum Vergleich wurden Parallelversuche im Dunkeln ausgeführt. Verglichen wurden Ausbeute und Schmelzpunkt der Reaktionsprodukte nach der Aufarbeitung sowie die Ausbeuten an $C_7H_7^+$ nach der sauren Spaltung der erhaltenen Ad-

dukte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Produkte der Dunkelreaktion und Photoreaktion von ADD mit CHT bei 20°C

mMol ADD	in Mol CHT	Bestrahlungs- zeit	% d.Th. Addukt	Schmp.	% d.Th. $C_7H_7^+$
4,08	0,058	-	104	58-62°	92,0
4,03	0,058	-	107	58-62°	92,0
4,05	0,058	17 Std.	107	57-62.5°	95,7
4,21	0,058	22 Std.	105	58-62°	95,2

Der Mischschmelzpunkt der Produkte der Dunkel- und der Photoreaktion zeigte keine Depression. Nach diesen Befunden scheint die Annahme gerechtfertigt, daß Dunkelreaktion und Photoreaktion zum gleichen Reaktionsprodukt IV führen.

B.3.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit CHT

Um die Reaktionskonstante der Dunkelreaktion von cis-ADD und CHT zu bestimmen, sind wir folgendermaßen vorgegangen:

Eine verdünnte benzolische ADD-Lösung in Quarzküvetten wurde in einem Temperierbad durch ein Brephossschwarzfilter mit dem Kinoprojektor FH-X-66, Lampe XBO-2001 bestrahlt, bis sich ein konstanter photostationärer Zustand eingestellt hatte. Die bestrahlte Lösung verdünnte man mit Benzol im Verhältnis 1:1 und ließ das gebildete cis-ADD mit Cyclopentadien reagieren. Die nachfolgende spektralphotometrische Bestimmung ließ auf einen Gehalt von 28 % cis-ADD schließen.

Wir haben nun die belichtete Lösung 1:1 mit CHT verdünnt und - unter Kompensation mit einer 1:1 mit CHT verdünnten Vergleichslösung von trans-ADD - die Extinktionsabnahme bei 22 700/cm mit der Zeit bei 40°C verfolgt. Aus unseren Messungen errechnete sich die Reaktionskonstante $k_{11 \text{ cis}}$ zu

$$k_{11 \text{ cis}} = (11,2 \pm 0,670) \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{bei } 40^{\circ}\text{C}$$

$$k_{11 \text{ trans}} = (5,04 \pm 0,225) \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{bei } 40^{\circ}\text{C}$$

Wie dieser Vergleich zeigt, läuft demnach die Dunkelreaktion von cis-ADD und CHT nur um den Faktor 2 schneller als die Dunkelreaktion trans-ADD und CHT.

B.3.5 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Um eine Vorstellung zu bekommen, welche Beschleunigung die Reaktion von ADD mit CHT durch äußerst intensive Licht-einstrahlung erfährt, haben wir 0,0418 molare Lösungen von ADD in Benzol und in (Benzol + CHT) mit der Xenonhochdrucklampe XBO-2001 bestrahlt.

Zunächst haben wir geprüft, ob die Bestrahlung von ADD-Lösungen in Benzol mit dem ungefilterten Licht der Xenonhochdrucklampe (bestrahlte Probe im Temperierbad) innerhalb der angewandten Bestrahlungszeiten zur Photolyse des ADD führt (vergl. dazu ²¹). Das Experiment zeigte jedoch, daß die Extinktion der Lösungen konstant blieb, wodurch wir eine photolytische Zersetzung des ADD ausschließen konnten.

Wir haben dann den Umsatz von ADD und CHT bei 20° und 40°C sowohl unter Belichtung als auch im Dunkeln über eine Meßzeit von 20 Minuten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Umsetzung von ADD und CHT im Dunkeln und bei intensiver Bestrahlung

Versuch	ADD Mol/l	CHT Mol/l	Filter	Belicht. Zeit Min.	Dunkel- Zeit Min.	Um- satz %	Photo- reaktion Dunkel- reaktion
<u>ADD in CHT</u>							
20°C	0,0148	~10	-	20	-	94	4,3
	0,0148		UVG ⁴¹⁾	20	-	62	2,8
	0,0148		-	-	20	22	1
40°C	0,0148		UVG	20	-	67	1,3
	0,0148		-	-	20	50	1
<u>ADD + CHT in Benzol</u>							
20°C	0,0148	1,48	UVG	20	-	23,5	4,05
	0,0148	1,48	-	-	20	6,35	1
40°C	0,0148	1,48	UVG	20	-	37,2	3,05
	0,0148	1,48	-	-	20	12,2	1

Nach den Ergebnissen läuft die Photoreaktion bei einem molaren Verhältnis von ADD : CHT = 1 : 100 über 3 mal schneller als die Dunkelreaktion, und zwar unter Bedingungen, unter denen maximal 5 % cis-ADD photostationären Gleichgewichtsgemisch vorliegen. Aus diesen Befunden kann man schließen, daß die Ausbildung von cis-ADD und dessen nachfolgende Dunkelreaktion mit CHT nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausmachte. Man ist dazu gezwungen, eine direkte Reaktion von ADD* mit CHT anzunehmen.

B.3.6 Prüfung des Einflusses von Acrylnitril auf die Photoreaktion von ADD mit CHT

ADD und CHT (1 : 100) in Benzol oder Benzol/Acrylnitril (1 : 1) wurden in einem Temperierbad (20°C) mit dem gefilterten Licht (UVG-Filter) eines Kinoprojektors

FH-X-66, Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp. in einer Quarzküvette (3 ml) belichtet. Der Umsatz von ADD wurde spektralphotometrisch bestimmt. Unter den gleichen Bedingungen wurden Proben im Dunkeln aufbewahrt und der Umsatz bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 19 und 20 zusammengestellt.

Tabelle 19: Umsetzung von ADD und CHT in Benzol im Dunkeln und bei intensiver Bestrahlung bei 20°C

Ver- such	ADD Mol/l	CHT Mol/l	Belicht. Zeit Min	Umsatz %	Photoreakt. Dunkelreakt.
a	0,0148	1,478	20 dunkel	18,1 6,7	2,70
b	0,0148	1,478	20 dunkel	18,5 3,76	4,93
c	0,0148	1,478	40 dunkel	30,9 5,07	6,10
d	0,0148	1,478	40 dunkel	31,1 5,62	5,52
e	0,0148	1,478	60 dunkel	41,6 7,38	5,64
f	0,0148	1,478	60 dunkel	38,8 7,81	4,97

Tabelle 20: Umsetzung von ADD und CHT in Benzol/Acrylnitril (1:1) im Dunkeln und bei intensiver Bestrahlung bei 20°C

Ver- such	ADD Mol/l	CHT Mol/l	Belicht. Zeit Min	Umsatz %	Photoreakt. Dunkelreakt.
a	0,0148	1,478	20 dunkel	23,2 7,35	3,16
b	0,0148	1,478	20 dunkel	26,6 8,6	3,09
c	0,0148	1,478	40 dunkel	47,3 13,65	3,47
d	0,0148	1,478	40 dunkel	41,8 13,05	3,21
e	0,0148	1,478	60 dunkel	56,9 16,8	3,38
f	0,0148	1,478	60 dunkel	53,8 17,8	3,02

B.3.7 Versuche zum EPR-spektroskopischen Nachweis von (bi)radikalischen Zwischenstoffen bei der Photo-reaktion von ADD mit CHT

Wir belichteten Lösungen von ADD in CHT in einem Varian 4500 EPR-Spektrometer mit einer Xenonhochdrucklampe XBO-2001 sowie mit einer Quecksilberhochdrucklampe SP-1000 W. In keinem Fall war es möglich, ein Signal zu beobachten, das die Existenz eines biradikalischen Zwischenstoffes nachgewiesen hätte. (Vergleiche dazu die in Abschnitt A.4 angestellten Betrachtungen zur Lebensdauer.)

B.3.8 Vorschlag für die Wirkungsweise des Lichts auf die Reaktion von ADD mit CHT

Nach den unter B.3.1-7 geschilderten Befunden ist sichergestellt, daß eine direkte photochemische Reaktion von ADD mit CHT stattfindet. Das Produkt dieser Photoreaktion besitzt die gleiche Konstitution wie das der thermischen Reaktion. Da weder Dicycloheptatrienyl (ein typisches Produkt radikalischer Dehydrierung von CHT¹⁶⁾) noch Hydrazoester beobachtet wurden und Acrylnitril die Adduktbildung nicht verlangsamte, kann auch eine primäre Dehydrierung ausgeschlossen werden.

Es bleibt so zunächst nur die alternative einer ein- oder zweistufigen Photoaddition von ADD an CHT. Für eine zweistufige Addition wurden keinerlei Hinweise gefunden, da weder paramagnetische Adduktbiradikale gefunden wurden noch eine Umlagerung von 7-Deuterio-CHT bei der Photoreaktion mit ADD beobachtet wurde. Diese Befunde schließen einen Zweistufenmechanismus nicht zwingend aus, da sich Bedingungen konstruieren lassen (z.B. Lebensdauern), die einen Zweistufenmechanismus diesen Beobachtungen anpassen könnten.

Auf jeden Fall muß der Mechanismus in der Lage sein, die recht kleine Quantenausbeute zu erklären, welche Anfor-

derung zwanglos von einer über einen hochgeordneten Übergangszustand verlaufenden Mehrzentrenreaktion erfüllt wird. Von der thermischen Reaktion her wissen wir, daß der Übergangszustand für das System ADD/CHT einen besonders ungünstigen sterischen Faktor hat.

Eine in Analogie zum Mechanismus der photosensibilisierten Allylhydroperoxydsynthese stehende einstufige Addition von ADD* an CHT, deren kleine Quantenausbeute durch einen besonders ungünstigen sterischen Faktor bedingt ist, entspricht dem z.Zt. vorliegenden experimentellen Material am besten.

B.4 Literatur zu B

- 1) K.Conrow, J. Amer. chem. Soc. 83, 2958 (1961)
- 2) C. Lalau u. H. de Ruyter, Spectrochimica Acta 19, 1559 (1963)
- 3) S.S.Butcher, J.Chem.Physics 42, 1833 (1965)
- 4) M.Traetteberg, J.Amer.chem.Soc. 86, 4265 (1964)
- 5) K.Conrow, M.E.H.Howden u. D.Davis, J.Amer.chem.Soc. 85, 1929 (1963)
- 6) F.A.L.Anet, J.Amer.chem.Soc. 86, 458 (1964)
- 7) F.R.Jensen u. L.A.Smith, J.Amer.chem.Soc. 86, 956 (1964)
- 8) J.B. Lambert, L.J.Durham, F.Lepoutere u. J.D.Roberts J.Amer.chem.Soc. 87, 3896 (1965)
- 9) R.Huisgen u. H.Pohl, Chem.Ber. 93, 527 (1960)
- 10) A.P. Ter Borg, H.Kloosterziel u. N.van Meurs, Recueil 82, 717 (1963)
- 11) R.C.Cookson, S.S.H.Gilani u. I.D.R.Stevens, Tetrahedron Letters 14, 615 (1962)
- 12) G.O.Schenck "Mehrzentrentermination", Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1963
- 13) G.O.Schenck u. R.Wolgast, Naturwissenschaften 48, 737 (1961) 49, 36 (1962)
- 14) L.K.Montgomery, K.Schueller und P.D.Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 86, 622 (1964)
- 15) K.Gollnick u. G.O.Schenck, Pure & Appl.Chem. 2, 507 (1964)
- 16) G.O.Schenck, E.Koerner von Gustorf, B.Kim, G.von Büнау u. G.Pfundt, Angew.Chem. 74, 510 (1962)
- 17) E.Koerner von Gustorf, Dissertation Universität Göttingen 1957
- 18) W.v.E.Doering u. H.Krauch, Angew.Chem. 68, 661 (1956)

- 19) G.L.Closs u. L.E.Closs, Tetrahedron Letters (London), 10, 38 (1960)
- 20) A.E.Gillam u. E.S.Stern, An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry, E.Arnold Publ.Ltd. London 1958 S.96
- 21) H.-R.Kopp, Dissertation Universität Göttingen 1962
- 22) K.Conrow, J.Amer.chem.Soc. 81, 5461 (1959)
- 23) K.Alder u. G.Jacobs, Chem.Ber. 86, 1528 (1953)
- 24) W.Treibs, Chem.Ber. 85, 438 (1951)
- 25) O.Diels, J.H.Blom u. W.Koll, Liebigs Ann.Chem.443, 242 (1925)
- 26) W.v.E.Doering u. L.H.Knox, J.Amer.chem.Soc. 76, 3203 (1954)
- 27) A.W.Johnson, A.Langemann u. M.Tisler, J.chem.Soc. (London) 1955, 1622
- 28) D.N.Kursanov u. M.E.Volpin, Doklady Akad. Nauk, Chem. Sektion 113, 209 (1957)
- 29) R.Huisgen, F.Jakob, W.Siegel u. A.Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 (1954)
- 30) S.C.G.Overberger, J.Amer.chem.Soc. 71, 2661 (1949)
- 31) J.Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, G.Thieme, Stuttgart 1960 hier S.441
- 32) Vergl. 31) hier S.442
- 33) A.A.Frost u. R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, John Wiley and Sons, New York 1961 S.104
- 34) H.Kaufmann u. A.Wassermann, J.chem.Soc.(London)1939,870
Vergl. dazu: W.Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2.Band, 5.Auflage, Akadem.Verlags-
ges. Leipzig 1948 hier S. 473
- 35) G.A.Benford u.A.Wassermann, J.chem.Soc. (London) 1939, 362

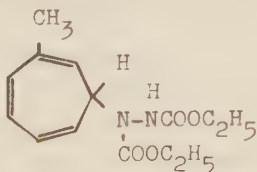
- 36) E.S.Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, Reinhardt and Winston, Inc. New York 1959, hier S.182-183
- 37) W.v.E.Doering, O.Labor, R.Vonderwahl, N.F.Chamberlain u. R.B.Williams, J.Amer.chem.Soc. 78, 5448 (1956)
- 38) G.S.Forbes u. W.G.Leighton, J.Amer.chem.Soc. 52, 3139 (1930)
- 39) A.Schönberg, Präparative Organische Photochemie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958 hier S.228
- 40) Vergl. 39) hier S.217
- 41) Spiegelglass A.G. Weilheim: Durchlässigkeit bei 20 000/cm 82 %, 25 000/cm 48 %, 27 000/cm 1 %.

C. Thermische Umsetzung von ADD mit 7-substituierten Cycloheptatrienen und mit 1.4-Diphenylcyclopentadien

Durch die im vorangegangenen Kapitel angestellten Überlegungen über den Einfluß von Substituenten in 7-Stellung des CHT auf die Bindungsenergie C7-H und den Einfluß dieser Bindungsenergie auf den Verlauf der Umsetzung von ADD mit CHT wurden die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ausgelöst. In allen in diesem Kapitel beschriebenen Fällen wurde nur die thermische Umsetzung von ADD mit den ungesättigten Komponenten studiert.

C.1 Umsetzung von ADD mit 7-Methyl-cycloheptatrien

7-CH₃-CHT, dargestellt nach Literaturangaben durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Tropyliumbromid ¹⁾ setzt sich mit ADD bei Raumtemperatur im Verlauf weniger Stunden in 68 % d.Th. zu einem 1:1-Addukt um, dem die nachstehende Struktur (X) zukommt.



(X)

Diese Strukturzuordnung gründet sich neben der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung auf folgende Daten:

Sowohl IR- als auch NMR-Spektrum zeigen eine NH-Gruppierung an. Das UV-Spektrum weist mit einem Absorptionsmaximum bei 39 250 cm⁻¹ (ε = 2925) eine intakte Triengruppierung aus.

Das NMR-Spektrum zeigt neben den O-CH₂-CH₃, CH₃ und NH-Signalen 5 Doppelbindungsprotonen an. Das Verhältnis an C₃/C₄ : C₂/C₅ : C₁/C₆ Protonen ist 2 : 1 : 2.

Es erscheint somit gerechtfertigt, für die Bildung dieses Produkts den gleichen Übergangszustand wie im Falle der Reaktion von ADD mit CHT anzunehmen.

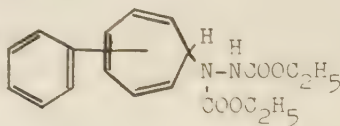
3.2 Umsetzung von ADD mit 7-Phenyl-cycloheptatrien

Die Umsetzung von ADD mit überschüssigem 7-Phenyl-cycloheptatrien (dargestellt nach Literaturangaben durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Tropyliumbromid ²⁾ bei Raumtemperatur verläuft recht schleppend. Nach mehreren Wochen konnte aus dem Reaktionsgemisch in 14 % d.Th. ein 1:1-Addukt isoliert werden (C.H.N-Analyse, Molgewicht).

Nach den physikalischen Daten besteht dieses 1:1-Addukt zu etwa 75 % aus (XIa) und 25 % (XIb).



(XIa)



(XIb)

Dieser Befund wird besonders durch das NMR-Spektrum gestützt. Dieses zeigt im Bereich von 7,8 - 9 τ 9 Protonen; die beiden CH_3 -Gruppen in $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ treten nur als ein Triplett auf und nicht als zwei (wie bei allen substituierten Hydrazoestern), sind also chemisch gleichwertig. Im Bereich 5,5 - 6,1 τ finden sich 4,25 Protonen, im Bereich 2,3 - 5,9 τ Protonen. Diese Verteilung entspricht einem 3:1-Gemisch aus XIa und XIb.

Das IR-Spektrum weist demgemäß nur eine schwache NH-Bande auf. Im C=O-Bereich findet man eine höhere Aufspaltung (substituierte Hydrazoester geben durch Schwingungs-

kopplung 2 C=O-Banden), wie sie für ein Gemisch aus XIa und XIb zu erwarten ist.

Das UV-Spektrum zeigt kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum sondern nur breite Schultern bei ca. 35 200/cm ($\epsilon = 2500$), 38 800/cm ($\epsilon = 4750$) und 42 300 - 43 300/cm ($\epsilon \approx 14\,500$). Die Extinktion bei 35 200/cm entspricht nur ca. 29 % der nach Literaturangaben ²⁾ zu erwartenden Absorption eines CHT-Systems mit einer Phenylgruppe in 1, 2 oder 3-Stellung. Die starke Schulter 42 300 - 43 300/cm hingegen zeigt, daß der durchschnittliche ϵ -Wert des Gemisches $> 14\,000$ sein muß.

Demnach sollten mehr als 70 % des Gemisches zwar kein intaktes Triensystem jedoch eine Phenylgruppe in Konjugation mit einer C=C-Doppelbindung haben.

Zu Vergleichszwecken seien einige Daten für die Methylstyrole angegeben: ³⁾

α -Methylstyrol Max.: 41 200/cm, $\epsilon = 11,500$

β -Methylstyrol Max.: 39 800/cm, $\epsilon = 17,000$

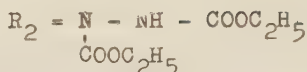
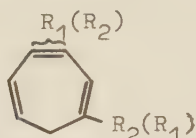
Die Formulierung von XIa trägt dieser Anforderung Rechnung.

Nach diesen Befunden muß im Verlauf der Umsetzung von ADD mit 7-Phenyl-Cycloheptatrien eine Umlagerung erfolgen; die Bildung von XIa läßt sich anders nicht verstehen. Möglicherweise erfolgt unter den Reaktionsbedingungen eine Umlagerung von 7-Phenyl-cycloheptatrien in 3-Phenyl-cycloheptatrien unter 1.5-Wasserstoffverschiebung, wie sie beim Erhitzen von 7-Phenyl-cycloheptatrien beobachtet wurde ²⁾.

C.3 Umsetzung von ADD mit 7-Cyano-cycloheptatrien

Die Umsetzung von ADD mit 7-Cyano-cycloheptatrien (dargestellt nach Literaturangaben ⁴⁾ aus Tropyliumbromid und KCN) liefert in einer relativ langsamen Reaktion in 47 % d.Th. ein 1:1-Addukt (Elementaranalyse, Molekulargewicht), dem nach den physikalischen Daten eine der nach-

stehenden Strukturen zukommt:



Diese Zuordnung ergibt sich aus dem NMR-Spektrum, das neben NH 4 olefinische Protonen an $\text{C}_3/\text{C}_4 : \text{C}_2/\text{C}_5 : \text{C}_1/\text{C}_6$ im Verhältnis 1:2:1 zeigt. Die Signale für $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ sind aufgespalten in zwei Quartetts bzw. Triplets. Außerdem weist das NMR-Spektrum 2 Methylenprotonen im Bereich 7.4-8.4 τ aus.

Das IR-Spektrum zeigt neben NH und 2 C=O-Banden eine Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ Gruppe (von 2240 in 7-Cyano-cycloheptatrien zu 2220/cm) zu niederen Frequenzen an; die CN-Gruppe ist demnach in Konjugation mit einer C=C-Doppelbindung getreten ⁵⁾. Das UV-Spektrum zeigt eine breite Schulterabsorption im Bereich 34000 - 40000/cm ($\epsilon_{36000} = 1080$; $\epsilon_{39100} = 1400$).

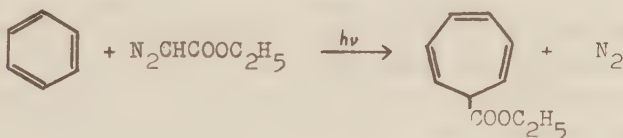
Die Bildung eines derartigen Produkts kann man sich erklären, wenn ein Angriff von ADD an C_2 mit einer 1.5-Wasserstoffverschiebung verbunden würde und H von C_2 an N tritt:



Auf jeden Fall muß nach den experimentellen Befunden 7-Cyano-cycloheptatrien im Verlauf der Reaktion mit ADD eine Umlagerung durchlaufen.

C.4 Umsetzung von ADD mit 7-Carbäthoxy-cycloheptatrien

7-Carbäthoxy-cycloheptatrien (XII) oder Cycloheptatrien-7-carbonsäureäthylester läßt sich nach G.O.SCHENCK und H. ZIEGLER ⁶⁾ durch Belichten von Diazoessigester in Benzol präparativ außerordentlich leicht gewinnen. Nach neueren Anschauungen ^{7, 8)} kommt dem früher als Norcaradien-carbonsäureäthylester aufgefaßten Produkt die Struktur eines Cycloheptatrien-7-carbonsäureäthylesters zu.



XII

Als Verunreinigung in Cycloheptatrien-7-Carbonsäureäthylester ließ sich NMR-spektroskopisch Phenylessigsäureäthylester nachweisen. Durch Zumischen von reinem Phenylessigsäureäthylester zu dem rohen XII konnte gezeigt werden, daß Signale bei 6,55 τ und 2,83 τ nicht dem Cycloheptatrien-7-carbonsäureäthylester, sondern dem Phenylessigsäureäthylester zukommen.(Tabelle 21)

Tabelle 21

Chemische Verschiebung (τ)

Ester-Protonen -CH ₃ -CH ₂		(H ₇)	(Ph-CH ₂ -)	(H ₁)	(H ₂)	(H ₃)	(Benzol-ring)
	COOCH ₂ CH ₃ H 8,70 _T 5,80 _Q	7,58 _T	6,50 _S	4,65	3,80	3,42	2,78 _S
	CH ₂ COOCH ₂ CH ₃ 8,88 _T 5,96 _Q		6,55 _S				2,83 _S

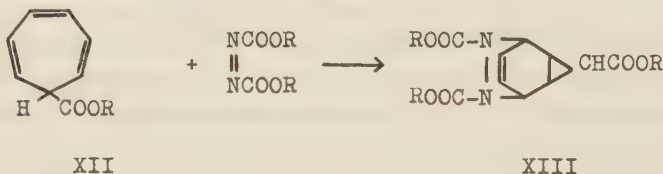
S: Singulett;

T: Triplett;

Q: Quadruplett

Die Vereinigung von ADD mit überschüssigem 7-Carboäthoxy-cycloheptatrien XII führte schon bei Raumtemperatur mit 45 % Ausbeute zu einem bei 90 - 92° schmelzenden Addukt. Aufgrund der Elementaranalyse und der Molgewichtsbestimmung stellt das Reaktionsprodukt ein 1:1-Addukt aus ADD und XII dar.

Einen Hinweis auf die Konstitution des Adduktes liefert das UV-Spektrum in Methanol. Dieses zeigt kein Maximum. Im IR- und NMR-Spektrum ließ sich keine NH-Absorption feststellen, so daß ein unter substituierender Addition entstandenes Produkt ausgeschlossen werden konnte. Beim Hydrieren nahm das Addukt (XIII) 1 Mol H₂/Mol auf. Nach diesem Ergebnis ist für das 1:1-Addukt aus ADD und XII folgende Konstitution sehr wahrscheinlich.



Die Addition von ADD entspricht damit dem Verlauf der photosensibilisierten O₂-Übertragung, die von G.O. SCHENCK und H. ZIEGLER untersucht wurde ⁹⁾.

C.5 Diskussion der Alternative : Substituierende Addition— 1.4-Addition bei der Umsetzung von ADD mit 7-substituierten Cycloheptatrienen

Nach dem vorgelegten Material liefert die thermische Umsetzung von ADD mit 7-substituierten Cycloheptatrienen:

R	Reaktionstyp
H	subst. Addition
CH ₃	subst. Addition
CN	subst. Addition unter Umlagerung
C ₆ H ₅	bevorzugt 1.4-Addition unter Umlagerung
N(COOR)NHCOOR	bevorzugt 1.4-Addition
COOC ₂ H ₅	1.4-Addition

Durch die beobachteten Umlagerungen sind die Verhältnisse kompliziert und machen eine einfache Deutung nicht recht zugänglich. Modellbetrachtungen an FIESER-Modellen lassen keine sterische Hinderung für einen Angriff an C₂ oder C₅ erkennen. Es zeigt sich jedoch, daß mit zunehmendem Maße von C₆H₅ zu COOC₂H₅ Teile des Substituenten sich zwischen C₇H und C₁ bzw. C₆ eindrehen können und auf diese Weise die Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes, wie er für die substituierende Addition erforderlich ist, verhindern können. Nicht behindert wird hingegen ein Angriff der Molekel an C₂/C₅, d.h. daß die 1.4-Addition das "kinetische Rennen" gegen die substituierende Addition gewinnen kann.

Warum erfolgt nun im Falle des 7-Cyanocycloheptatrien keine 1.4-Addition sondern Umlagerung und substituierende Addition und warum lagert sich 7-Phenyl-cycloheptatrien um? Die sterische Hinderung der substituierenden Addition kann demnach nicht der einzige wichtige Faktor in diesem Reaktionsgeschehen sein. Wie wir bereits bei den Untersuchungen am 7-D-CHT festgestellt haben, ist die Energie der zu lösenden C₇-H Bindung ebenfalls von Einfluß, zumindest auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Vorstellung von diesen Bindungsenergiebeträgen könnte man vielleicht massenspektrometrisch aus den Ionisierungspotentialen erhalten.

Die NMR-Spektren erlauben eine Abschätzung der Bindungspolarisation ¹¹⁾ aus der chemischen Verschiebung für C₇-H:

R	C ₇ -H (τ)	Bindungspol.
CH ₃	8.1	↓
H	7.8	
COOC ₂ H ₅	7.58	
C ₆ H ₅	7.33	
CN	7.0	

Die Daten der Tabelle zeigen, daß 7-Cyanocycloheptatrien ein Maximum an Bindungspolarisation aufweist, d.h. daß in diesem Fall die 7-C-H- Bindung besonders lang sein sollte, was möglicherweise der Ausbildung des cyclischen Übergangszustandes ebenfalls nicht sehr förderlich ist, so daß in diesem Fall, trotz der fehlenden sterischen Hinderung, die substituierende Addition über einen cyclischen Übergangszustand nicht ablaufen kann. Auf der anderen Seite bedeutet die höhere Bindungspolarisation mehr s-Charakter für die 7-CH-Bindung und demzufolge sollte der Winkel H- C₇ - CN größer als z.B. in Cycloheptatrien sein; dadurch wiederum sollte eine Annäherung an C₄/C₃ besonders begünstigt werden, d.h. also die 1,5-Wasserstoffverschiebung besonders leicht ablaufen. Diese Überlegung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Leichtigkeit der 1,5-Wasserstoffverschiebung vom Cycloheptatrien zum 7-Phenyl-cycloheptatrien hin zunimmt ²⁾. Das 7-Cyanocycloheptatrien ist u.W. bislang noch nicht untersucht worden, sollte sich aber besonders leicht umlagern.

Zur Zeit durchgeführte Untersuchungen ¹⁰⁾ an anderen 7-substituierten Cycloheptatrien sollen klären, ob quantitative Zusammenhänge zwischen der 1,5-Wasserstoffverschiebung und der Bindungspolarisation der 7-CH-Bindung bestehen.

Besonders interessant sollte es nun sein, 7-substituierte Cycloheptatriene mit ADD unter Belichtung umzusetzen.

R. ASKANI ¹²⁾ konnte kürzlich zeigen, daß Cyclohexadien mit ADD unter Belichtung unter 1.4-Addition reagiert. Dieser Befund wurde so gedeutet, daß photochemisch erzeugter cis-ADD sehr viel schneller unter 1.4-Addition denn unter substituierender Addition reagieren kann. Beim Cycloheptatrien ist die Situation sicher etwas anders, hier sind ja auch die Abstände der 1.4-Reaktionszentren anders als beim Cyclohexadien. Diese Parameter mögen bei 7-substituierten CHT die gleichen sein, da hier aber die substituierte Addition dermaßen verlangsamt ist, ist es durchaus möglich, daß in diesen Fällen ADD* oder cis-ADD recht glatt unter 1.4-Addition (ohne Umlagerung) reagiert. Entsprechende Untersuchungen stehen noch aus.

Umgekehrt sollte man Diene, in denen man 1.4-Addition durch sterische Hinderung erschwert, mit ADD unter substituierender Addition umsetzen können. Entsprechende Beobachtungen an sterisch gehinderten Butadienen liegen bereits vor ¹³⁾.

Wir wählten 1.4-Diphenylcyclopentadien, das mit Maleinsäureanhydrid noch unter 1.4-Addition reagiert, allerdings erst nach längerem Rückflußkochen ¹⁴⁾.

C.6 Reaktion von ADD mit 1,4-Diphenylcyclopentadien (DPCPD)

Setzte man DPCPD (XIV) mit ADD in verschiedenen Molverhältnissen bei 45° in benzolischer Lösung um, so konnte man bei einem Verhältnis von XIV: ADD = 1 : 2 ein 1:2-Addukt isolieren, wenn man die benzolische Lösung mit Petroläther versetzte. Wenn die Komponenten im umgekehrten Verhältnis zur Reaktion gebracht wurden, fiel ein Gemisch eines 1:1- und 1:2-Adduktes an, welches durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch im erst genannten Falle ein 1:1-Addukt auftrat, jedoch sind keine Versuche unternommen worden dieses zu isolieren. Was die Reinheit der beiden

Produkte betrifft, läßt sich feststellen, daß das 1:2-Addukt mit einem Schmelzpunkt von $185-6^{\circ}$ relativ scharf schmolz, während das 1:1-Addukt in einem Intervall von 10° zwischen $170 - 180^{\circ}$ zum Schmelzen kam.

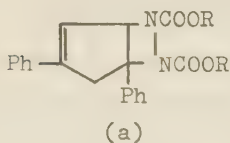
Einen Hinweis auf die Struktur des Adduktes gibt die Aufnahme des UV-Spektrums in Methanol: in Tabelle 22 sind einige Vergleichssubstanzen aufgeführt:

Tabelle 22

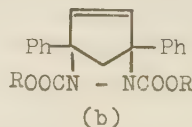
Substanz	Lösungs- mittel	$\nu_{\max}$ in $10^3/\text{cm}$	$\log \epsilon$	Lit.
1:1-Addukt	MeOH	29,5 42,5	4,1507 4,1021	
1:2-Addukt	MeOH	30,2 42,4	4,1732 4,2742	
1:4-DPCPD	C_6H_{12}	28,7 42,3	4,3756 4,1303	
α, ω -Diphenyl- butadien	ÄtOH	30,5 29,0	4,6128 4,4150	16)

Für das 1:1-Addukt aus ADD und DPCPD lassen sich die folgenden Strukturalternativen zur Debatte stellen:

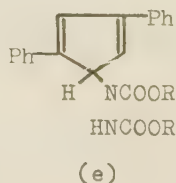
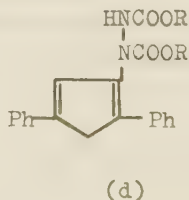
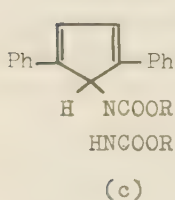
Durch 1,2-Addition



Durch 1,4-Addition



Durch substituierende Addition

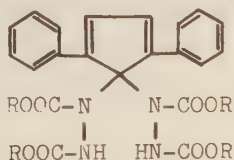


Mit Hilfe des IR-Spektrums können Struktur (a) und (b) ausgeschlossen werden, da sich eine NH-Gruppe durch eine starke Bande bei 3270/cm nachweisen ließ. Wie Tabelle 22 zeigt, enthalten sowohl das 1:1-Addukt als auch das 1:2-Addukt ein intaktes 1,4-Diphenylcyclopentadiensystem, allerdings wird der langwellige Übergang mit zunehmender Substitution hypsochrom verschoben. Das für das 1:1-Addukt gefundene UV-Spektrum ist nicht mit Struktur (e) vereinbar, da diese wesentlich kurzwelliger absorbieren müßte. Für Struktur (d) sollte man ein Absorptionsmaximum erwarten, das gegenüber 1,4-Diphenylcyclopentadien zu längeren Wellen verschoben ist, da hier durch Mesomerie gemäß



die Energie des Übergangs herabgesetzt sein sollte.

Für das 1:1-Addukt muß man daher die Struktur (c) annehmen. Die gleichen Argumente gelten entsprechend für die Struktur des 1:2-Addukts, für das demnach nur die Struktur (f) in Frage kommt. Substitution des Cyclopentadiensystems in 5-Stellung hat erfahrungsgemäß ¹⁵⁾ einen hypsochromen Effekt.



(f)

Nach der bereits beschriebenen Methode von R. HUISGEN¹⁷⁾ war geplant, den Einfluß von Zusätzen, die entweder verzögernd oder beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken sollten, zu studieren. Als Initiator sollte Benzoylperoxid und als Inhibitor Acrylnitril, Acrylsäuremethylester bzw. Hydrochinon verwendet werden.

Eine der Schwierigkeiten, welche die geplanten Experimente praktisch zum Scheitern brachte, bestand in der sehr geringen Löslichkeit des XIV und seiner sehr großen Molekularextinktion. Hinzu kam, daß die zu verwendenden Reaktionszusätze teils mit dem XIV und dem ADD in Reaktion traten. Am aussichtsreichsten schien noch der Versuch mit Hydrochinon als Zusatz zu sein, weil es nicht mit XIV reagiert und die Reaktion des Hydrochinons mit ADD durch Kompensation eliminiert werden kann. Die im experimentellen Teil niedergelegten Meßwerte zeigen, daß Hydrochinon die Adduktbildung verlangsamt. Dieser Befund würde die Annahme einer Radikalreaktion stützen, auch wenn aufgrund der genannten Schwierigkeiten kein vollgültiger Beweis daraus abzuleiten ist.

Die Untersuchungen am 1.4-Diphenylcyclopentadien brachten uns nun zu der Frage, wie im Fall des Indens die Alternative zwischen substituierender und 1.4-Addition von ADD entschieden wird. Durch diese Fragestellung wurden wir überraschender Weise zu einem neuen Additionstypus, der Vierringbildung geführt. Darüber wird im folgenden Kapitel eingehend berichtet.

C.7 Literatur zu C

- 1) Wilkinson et al., J.Chem.Soc. 1958, 4559
- 2) A.P.ter Borg und H.Kloosterziel, Recueil 82,741 (1963)
- 3) A.E.Gillam und E.S.Stern "Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", E.Arnold Publ., London 1962, S. 277
- 4) W.von E.Doering und L.H.Knox, J.Amer.chem.Soc. 79, 352 (1957)
- 5) N.B.Colthup, L.H.Daly und S.E.Wiberley "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1964, S. 202
- 6) G.O.Schenck und H.Ziegler, Liebigs Ann.Chem. 584, 221 (1953)
- 7) P.de Mayo "Molecular Rearrangements", Interscience Publ., New York 1963, S. 702
- 8) A.Ritter und O.E.Polansky, unveröffentlicht
- 9) G.O.Schenck und H.Ziegler, Naturwiss. 38, 356 (1951)
- 10) E.Koerner von Gustorf, unveröffentlicht
- 11) H.A.Staab "Einführung in die theoretische Organische Chemie", Verlag Chemie, 1960, S. 505
- 12) R.Askani, Chem.Ber. 98, 2551 (1965)
- 13) B.T.Gillis und P.E.Beck, J.org.Chem. 27,1947 (1962)
- 14) N.L.Drake und J.R.Adams, J.Amer.chem.Soc. 61, 1326 (1939)
- 15) S.M.Csicsery, J.Org.Chem. 25, 518 (1960)
- 16) K.W.Hansser, R.Kuhn u. A.Smakula, Z.Physik. Chem. B 29, 384-(1935)
- 17) R.Huisgen, F.Jakob, W.Siegel u. A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 (1954)

D. 1.2-Diazacyclobutanderivate durch Cycloaddition von ADD an C=C-Doppelbindungen, insbesondere an Inden

D.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Inden addierte sich schon bei Raumtemperatur im Dunkeln langsam an ADD und nach Verreiben des Reaktionsgemisches mit Petroläther schieden sich aus der Lösung gut ausgebildete farblose Kristalle vom Schmp. $101-5^{\circ}$ aus, deren Menge beim Abkühlen beträchtlich zunahm. Die Ausbeute an krist. Rohprodukt betrug 45 % d.Th. (Reaktionszeit: 1 Monat) Nach Umlösen aus Benzol/Petroläther ließ sich der Schmp. auf $105-6^{\circ}$ verbessern.

Dagegen beobachtete man bei der Umsetzung von Inden und ADD unter Belichtung eine schnellere Entfärbung des ADD und die Ausbeute an krist. Produkt war beträchtlich höher (91 - 93 % d.Th.) (Reaktionszeit: 28 Stunden).

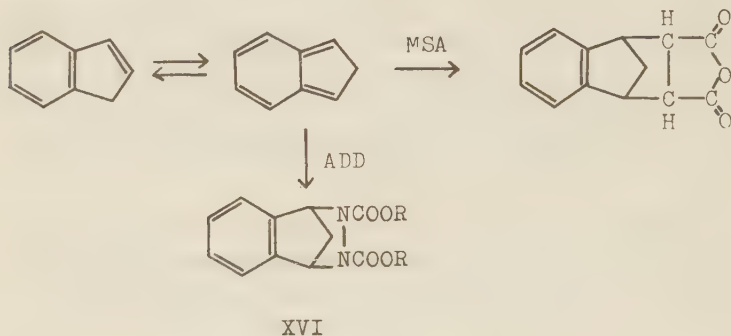
Nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung stellten diese Kristalle ein 1:1-Addukt von Inden an ADD dar. Dieses wurde bereits von DIELS und ALDER ²⁸⁾ sowie ALDER und NIKLAS ¹¹⁾ beobachtet, die dem Addukt die Struktur (XV) zuordneten.



XV

Aufgrund von UV-, IR- und NMR-Spektren ließ sich jedoch leicht zeigen, daß der Alder'sche Strukturvorschlag nicht zutreffen kann, da sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum keinerlei Hinweise für eine NH-Gruppierung vorhanden sind, wie sie Struktur XV erfordern würde. Darüber hinaus ließ sich auch die in Struktur XV angenommene Doppelbindung im 5-Ring NMR-spektroskopisch nicht belegen.

K. ALDER, F. PASCHER und H. VAGT ²⁹⁾ haben für das 1:1-Addukt aus Inden und Maleinsäureanhydrid eine 1,3-Addition des Maleinsäureanhydrids an Inden nachgewiesen. Das Inden würde in diesem Falle aus seiner iso-Form reagieren. In Analogie hierzu erwarteten wir, daß auch ADD nach demselben Schema in Reaktion treten und das Addukt (XVI) liefern würde.



Durch das NMR-Spektrum ließ sich jedoch zeigen, daß auch der Strukturvorschlag XVI nicht zutreffen kann.

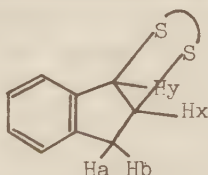
Für den Strukturvorschlag XVI hätte man außer den Signalen der Protonen der Äthylgruppen und der 4-aromatischen Protonen des benzoiden Ringes ein Triplett oder Quadruplett für die Brückenkopf-Protonen und ein Dublett bzw. Multiplett für die Methylengruppen in 5-Ring erwarten müssen. Je nachdem ob die zwei Brückenkopf-Wasserstoffe die gleiche oder eine verschiedene chemische Verschiebung gehabt hätten, wäre die eine bzw. die andere zuvor genannte Alternative bestimmend für die Struktur der Spektrens geworden.

Das beobachtete NMR-Spektrum entspricht diesen Anforderungen nicht.

Das NMR-Spektrum des 1:1-Addukts aus Inden und ADD zeigt in CCl_4 folgende Signalgruppen:

Signalform	chem.Ver- schiebung (τ)	Protonen- zahl	Zuordnung
Multiplett	2,77	4	aromat. Ring
Dublett	4,78	1	H_y
Oktuplett	5,17	1	H_x
Doppelquartett	5,84	4	$\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$
Oktuplett	6,92	2	H_a, H_b
Doppeltriplett	8,73	6	$\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$

Dieses NMR-Spektrum ist in Übereinstimmung mit der folgenden Anordnung der Substituenten S am Inden-System:



Die Kopplungskonstanten des H_a, H_b Oktupletts ließen sich durch Behandlung als AMX-System mit der Annahme $J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$ ¹⁾ ermitteln. Die so gefundenen J_{ax} und J_{bx} in Kombination mit der aus dem Dublett bei 4,78 τ bestimmten J_{xy} erlauben die Auflösung des Oktupletts bei 5,17 τ .

Kopplungskonstanten

$$J_{ab} = 16 \text{ Hz}, \quad J_{ax} = 9 \text{ Hz}, \quad J_{bx} = 7,5 \text{ Hz}$$

$$J_{xy} = 5 \text{ Hz}; \quad J_{\text{CH}_2/\text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$$

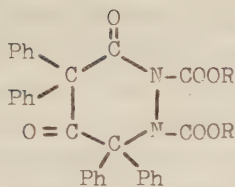
Das Doppeltriplett für CH_3 zeigt eine Verschiebung von 2,5 Hz gegeneinander, das Doppelquartett für CH_2 ist um 3 Hz gegeneinander verschoben.

Da $J_{ax} > J_{bx}$ steht H_a wahrscheinlich trans zu H_x ; diese Zuordnung kann aber unbeschadet jederzeit vertauscht werden. Die Größenordnungen der beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen der Erwartung und der Literatur ²⁾; die Kopplungskonstante J_{ab} erlaubt den Winkel dieser Bindung nach einer von KARPLUS ³⁾ aufgestellten Beziehung abzuschätzen; danach sollte der Winkel H_aCH_b $108,2^\circ$ betragen.

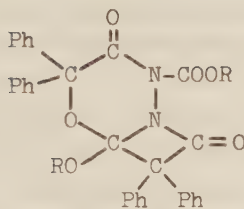
Durch das NMR-Spektrum ist sichergestellt, daß sich ADD unter Cycloaddition an die Indenfünftringdoppelbindung angelagert hat. In nahezu allen bekannten Cycloadditionsreaktionen reagiert ADD unter Öffnung der N=N-Doppelbindung, also unter 1.2-(N,N')-Addition in Bezug auf ADD.

1964 hat E.FAHR ⁴⁾ jedoch darauf hingewiesen, daß auch 1.4-(N,O)-Cycloadditionsreaktionen in Betracht zu ziehen sind, was am Beispiel des 2:1-Addukts aus Diphenylketen und ADD studiert wurde. Während von früheren Bearbeitern ⁵⁾ für dieses Addukt Struktur (XVII) vorgeschlagen wurde, kam E.FAHR zusammen mit K.H.KEIL ⁶⁾ durch eine Reihe von Reaktionen zu dem Schluß, daß dem 2:1-Addukt jedoch die Struktur (XVIII) zuzuordnen ist. Eine weitere Strukturmöglichkeit (XIX) wurde bislang nicht diskutiert. XIX läßt eine relativ schwache Bindung zwischen den beiden Diphenylsubstituierten C erwarten und könnte unter dieser Voraussetzung sämtliche von E.FAHR zur Stützung von XVIII herangezogenen chemischen Befunde liefern.

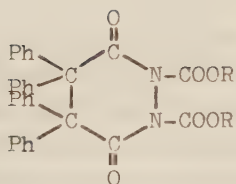
Ein ebenfalls aus der Reaktion Diphenylketen und ADD isoliertes 1:1-Addukt muß jedoch nach E.FAHR ⁴⁾ Verringstruktur (XX) besitzen, da es kein 2. Mol Diphenylketen anlagert und im IR keine C=N Bande zeigt.



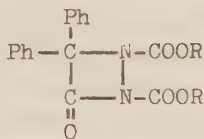
XVII



XVIII

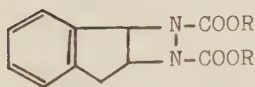


XIX

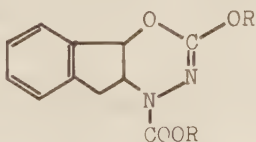


XX

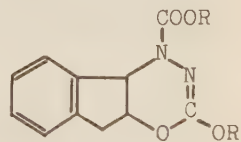
Auf jeden Fall muß man auf Grund der Arbeiten von E.FAHR auch bei der Cycloaddition von ADD an Inden zunächst neben der Vierringbildung die Alternative der 1.4-(N,O)-Cycloaddition diskutieren. Demzufolge stehen also zunächst 3 Strukturen für das Inden-ADD zur Diskussion:



XXI



XXII



XXIII

Nach dem NMR-Spektrum liegt kein Gemisch sondern eine einheitliche Substanz vor. Demnach besteht also nur eine Alternative entsprechend XXI oder XXII bzw. XXI oder XXIII.

Wie sich herausstellte, ist es mit chemischen Argumenten außerordentlich schwer, zwischen diesen Alternativen zu entscheiden. Nahezu alle Argumente für XXI ließen sich auch für XXII bzw. XXIII anwenden.

Wie jedoch im Folgenden gezeigt werden soll, liefert ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren der gewonnenen Produkte den Beweis, daß Strukturvorschlag XXI der richtige ist.

Um den Leser nicht zu sehr zu verwirren, wurden die einzelnen chemischen Reaktionen zunächst unter Zugrundelegung des Strukturmodells XXI erläutert, und dann danach zusammenfassend die Möglichkeiten diskutiert, die chemischen Befunde im Einklang mit den Strukturmodellen XXII und XXIII zu bringen.

D.2 Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

D.2.1 Crackung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

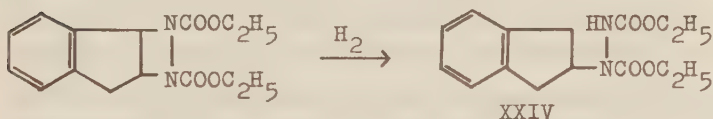
Das Addukt aus ADD und Inden zerfällt bei 300° im Ölpumpenvakuum. Inden konnte mit einer Ausbeute von 70 % isoliert werden. Identifiziert wurde Inden durch UV-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich.

D.2.2 Katalytische Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Das Addukt nahm bei der katalytischen Hydrierung in Essigester 1 Mol H₂ auf. Das resultierende Produkt (Schmp. 68-74°) enthielt nach dem IR-Spektrum eine NH-Gruppe (3275/cm).

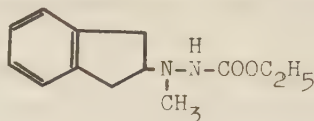
Das NMR-Spektrum (in CCl_4) zeigt neben einem Doppeltriplett für $2 \text{ O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bei $8,82 \tau$ und einem Doppelquartett für $2 \text{ O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bei $5,92 \tau$ ein Singulett bei $2,97 \tau$ für 4 aromatische Protonen, die nach der Integration das Signal für NH bei ca. $3,2 \tau$ überdecken. Außerdem findet man ein Dublett für 4 H ($J = 8 \text{ Hz}$) bei $6,98 \tau$ und ein Quintett für 1 H ($J = 8 \text{ Hz}$) bei $4,97 \tau$.

Das UV-Spektrum des Hydrierungsprodukts weist ein Hydrindensystem aus. Dem Hydrierungsprodukt kommt demnach die Struktur (XXIV) zu.



Die Umsetzung des Hydrierungsprodukts XXIV mit LiAlH_4 lieferte eine Verbindung, die nur noch eine Carbäthoxygruppe enthielt. Die andere ist bei der Reaktion bis zur Methylgruppe reduziert worden. Durch das UV-Spektrum wurde klar, daß dem Molekül ein Hydrinden-Skelett zugrunde liegt. Aus dem IR-Spektrum ließ sich aufgrund einer bei $3260/\text{cm}$ auftretenden Absorption das Vorhandensein einer NH-Gruppe sicher stellen. Die Carbäthoxygruppe wird durch zwei Absorptionsbanden bei 1710 und $1760/\text{cm}$ angezeigt. Über die Verteilung der Wasserstoffe gibt das NMR-Spektrum Auskunft. Ein Singulett bei $3,39 \tau$ kann einem Wasserstoff am Stickstoff-Atom, welches die Carbäthoxygruppe trägt, zugeschrieben werden und ein zweites bei $7,41 \tau$ der Methylgruppe, welche am benachbarten Stickstoff-Atom sitzt. Die Signale stehen im Flächenverhältnis 1:3. An dem Kohlenstoff-Atom des Hydrinden-Skeletts, welches den Stickstoff-haltigen Substituenten trägt, ist ein tertiärer Wasserstoff vorhanden, welcher durch die flankierenden Methylengruppen in ein Quintett - zentriert bei $6,31 \tau$ - aufgespalten wird.

Aufgrund der spektroskopischen Informationen muß dem Produkt nachstehende Strukturformel (XXV) zukommen.



XXV

Die überraschende selektive Reaktion einer Carbäthoxygruppe in einem Hydrazinkörper ist nicht ohne Parallele. Bereits R. HUISGEN und Mitarbeiter³⁰⁾ haben denselben Reaktionsverlauf am Fluorenylhydrazoester beobachtet und geben eine mechanistische Deutung dieses Vorganges.

Erwähnenswert mag in diesem Zusammenhang noch sein, daß das Hydrierungsprodukt des Addukts aus ADD und Inden vor allem bezüglich seines NMR-Spektrums verschieden ist von einem Addukt von Azodicarbonsäuredimethylester an Hydrinden *). Letzteres hat die folgende Strukturformel (XXVI).



XXVI

Aus den gleichen UV-Spektren von XXIV und XXVI ließ sich der Schluß ziehen, daß sich beide Substanzen lediglich durch verschiedene Stellung der Substituenten am 5-Ring unterscheiden würden. Dies konnte mit Sicherheit durch Aufnahme der NMR-Spektren von XXIV und XXVI bewiesen werden. Im Spektrum von XXIV ist klar zu erkennen, daß hier eine Substanz mit höherer Symmetrie vorliegt als in XXVI. Die 4-Methylen-Protonen in XXIV werden durch zwei

*) An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. Niklas für eine Probe α -Indanylhydrazindicarbonsäuredimethylester

Singulett - zentriert bei $6,98\tau$ - repräsentiert. Das Proton in 2-Stellung wird durch ein Quintett bei $4,97\tau$ wiedergegeben. Im Gegensatz hierzu werden die vicinalen Methylengruppen in XXVI durch zwei Multipletts bei $7,09\tau$ und $7,67\tau$ angezeigt. Das Proton in 1-Stellung lieferte ein Triplett bei $4,15\tau$.

Zusammenfassend ist wichtig festzustellen, daß die katalytische Hydrierung des Inden-ADD-Addukts unter Öffnung der C-N-Bindung, die sich in Benzylposition befindet, erfolgt. Ein derartiger Reaktionsverlauf hat seine Parallele in der hydrierenden Spaltung der Benzyläther ⁷⁾.

D.2.3 Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

D.2.3.1 mit Salzsäure

Beim Rückflußkochen des Addukts in einer Mischung von Äthanol und conc. Salzsäure im Verhältnis 1:2 und anschließender Extraktion mit Chloroform konnte eine dunkelrote Substanz erhalten werden, aus der durch Sublimation ein kristallines farbloses Produkt mit einem Schmelzpunkt von $130 - 131^{\circ}$ zu isolieren war. Aufgrund des IR-Spektrums und des Mischschmelzpunktes mit Hydrazoester ließ sich dieses als Hydrazodicarbonsäurediäthylester identifizieren.

Verfährt man bei dieser Reaktion etwas anders, indem man das Addukt heiß löst und dann die Lösung bei Raumtemperatur beläßt, so scheidet sich ein dem Habitus nach polymerer Niederschlag ab, der nach Analyse und dem IR-Spektrum ($C=O$: 1640 und $1725/cm$) die Strukturelemente von Inden, α - und β -Indanon enthält.

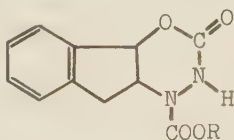
D.2.3.2 mit Schwefelsäure

Das Addukt aus ADD und Inden läßt sich unter Eiskühlung in conc. H_2SO_4 ohne Verkohlung lösen. Bei Zusatz von Eiswasser erhält man eine klare Lösung, aus der sich im

Verlauf von einigen Tagen eine farblose Kristallmasse abscheidet, die durch fraktionierte Kristallisation (Benzol/Hexan) in zwei Substanzen aufgetrennt werden konnte.

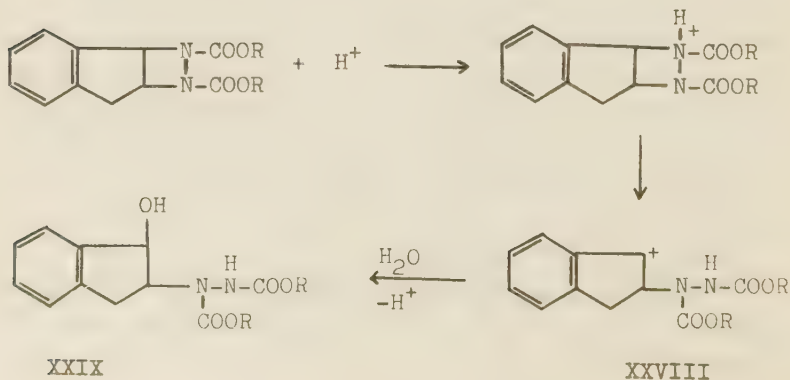
Die Hauptmenge besteht aus einer Substanz vom Schmp. $129-131^{\circ}$, der nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung Inden-ADD + $H_2O - C_2H_5OH$ zukommt.

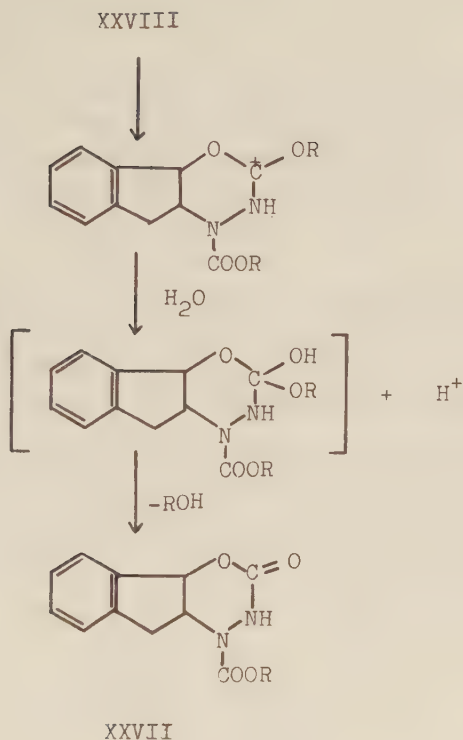
Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt $O=CNH$ (3250 cm^{-1}) und 2 $C=O$ bei 1760 und 1725 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum findet sich neben den Signalgruppen für die aromatischen Protonen ($2,65\tau$) und für eine $O-CH_2-CH_3$ Gruppe (Quartett bei $5,78\tau$ und Triplet bei $8,71\tau$) ein Singulett im $OCNH$ -Bereich ($3,03\tau$) ein Dublett ($J = 7,5\text{ Hz}$) für 1 H bei $4,13\tau$, ein Multiplett für 1 H bei $5,22\tau$ und ein Multiplett für 2 H bei $6,77\tau$. Nach diesen Befunden kommt der Substanz vom Schmp. $129-131^{\circ}$ die Struktur (XXVII) zu.



XXVII

Die Bildung von XXVII läßt sich folgendermaßen formulieren:



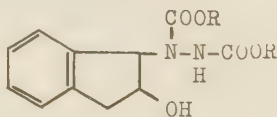


Die Umlagerung des Addukts aus ADD und Inden zu XXVII ist in Analogie zu einer Beobachtung von C.C. BIRD ⁸⁾ an Diazetidinonen:



Nach dem von uns aufgestellten Mechanismus sollte man erwarten, daß das intermediär auftretende Carbonium-ion XXVIII, das in Benzylposition eine erhebliche Resonanzstabilisierung erfährt, mit Wasser unter Bildung von XXIX zu reagieren vermag. Diese Erwartung wird bestätigt, für das zweite Produkt der Reaktion des Addukts aus ADD und Inden mit H_2SO_4 vom Schmp. $123-125^\circ$ ergibt sich die Struktur XXX. Das IR-Spektrum zeigt OH ($3415/\text{cm}$), NH ($3240/\text{cm}$) und C=O bei 1760 und $1695/\text{cm}$. Das NMR-Spektrum zeigt 4 aromatische Protonen bei $2,75\tau$, NH bei $3,15\tau$, 1 H (Dublett, $J = 7,5 \text{ Hz}$) bei $4,73\tau$, 1 H (Multipllett) bei $5,25\tau$, 2 O-CH₂-CH₃ (bei $5,76$ und $8,73\tau$), OH breit bei $6,57\tau$ und 2 H (Multipllett) bei $6,99\tau$.

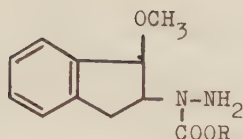
Die isomere Struktur XXX läßt sich auf Grund der chemischen Verschiebung für H an C₁ ausschließen. Für XXVI wurde hier bereits $\tau = 4,15$ gefunden, für XXX müßte τ noch kleiner sein, gefunden wird jedoch $4,73$, also ein wesentlich höherer Wert.



XXX

D.2.4 Alkalische Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

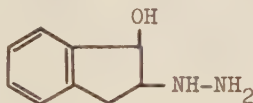
Bei mehrstündigem Rückflußkochen des Addukts aus ADD und Inden mit conc. methanolischer KOH wurde in geringer Ausbeute ein Produkt vom Schmp. $108-110^\circ\text{C}$ erhalten, dem nach Elementaranalyse, Molekulargewicht und den physikalischen Daten die Struktur (XXXI) zukommt.



XXXI

Das IR-Spektrum (in KBr) weist eine O=CO-R Gruppe (1702/cm) und eine NH₂-Gruppe (assymetr. Streckschwingung: 3321/cm; symmetr. Streckschwingung: 3260/cm) aus. Im NMR-Spektrum ließen sich neben 4 aromatischen Protonen (2,72 τ) zwei Singulett bei 6,35 τ und 6,57 τ für 6 Wasserstoffe (zwei Methylgruppen), ein Dublett bei 5,35 τ (J = 3 Hz) für 1 Wasserstoff, ein Multiplett bei 6,12 τ für 1 Wasserstoff und ein Multiplett bei 7,47 τ für 2 Wasserstoffe finden. Signale einer NH₂-Gruppe sind hier nicht zu erkennen, da das Spektrum in Perdeuterio-aceton aufgenommen wurde, mit welchem die Hydrazin-NH₂-Gruppe zum entsprechenden Hydrazon reagieren sollte; das dabei entstehende Wasser ist im Spektrum deutlich zu erkennen. Auch die chemische Verschiebung für H an C₁ ist mit der getroffenen Zuordnung in recht guter Übereinstimmung. Für C₆H₅-CH₂-O-R wird in der Literatur ⁹⁾ 5.56 τ angegeben.

Für



wurde für C₁-H τ = 5,14 (vergl. D.2.6) gefunden. Nach der Literatur ¹⁰⁾ ist der durchschnittliche Unterschied der chemischen Verschiebungen für CH-OH und CH-OR = 0,2 τ . Der für XXXI beobachtete τ -Wert von 5,35 entspricht der Erwartung recht gut.

Für die chemische Verschiebung von C₂-H wird bei Sub-

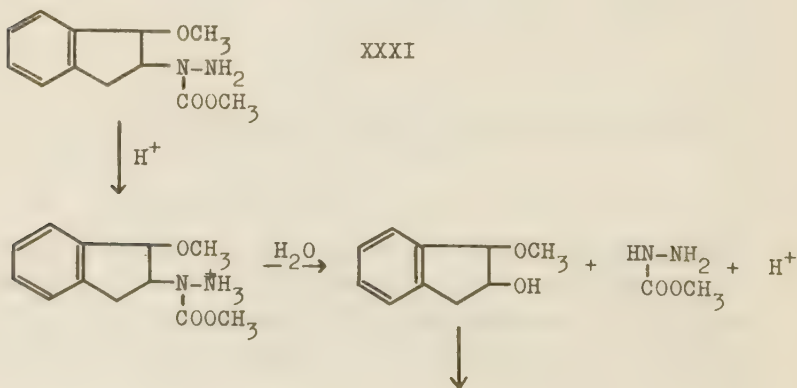
stitution mit $-\text{NH}-\text{NH}_2$ $\tau = 6,9 - 7,1$ gefunden, für $-\text{N}(\text{COOR})\text{NH}(\text{COOR})$ wird $\tau = 4,97$ gemessen. Für Substitution an C_2 mit $-\text{N}(\text{COOR})\text{NH}_2$ sollte daher größenordnungsmäßig für C_2-H $\tau \approx 6.0$ erwarten, gefunden wird $6,12$ in XXXI.

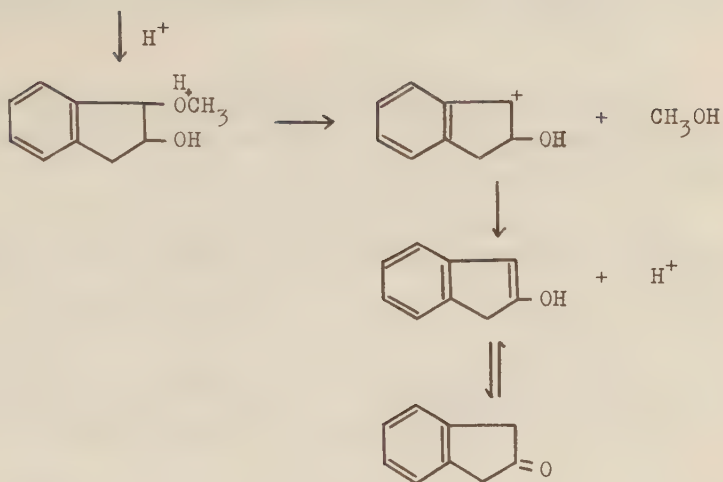
Auf Grund dieser guten Übereinstimmung zwischen den erwarteten und gefundenen Werten für die chemischen Verschiebungen in XXXI erscheint die isomere Struktur (XXXII) wenig wahrscheinlich. XXXII läßt sich anderweitig nicht ausschließen.



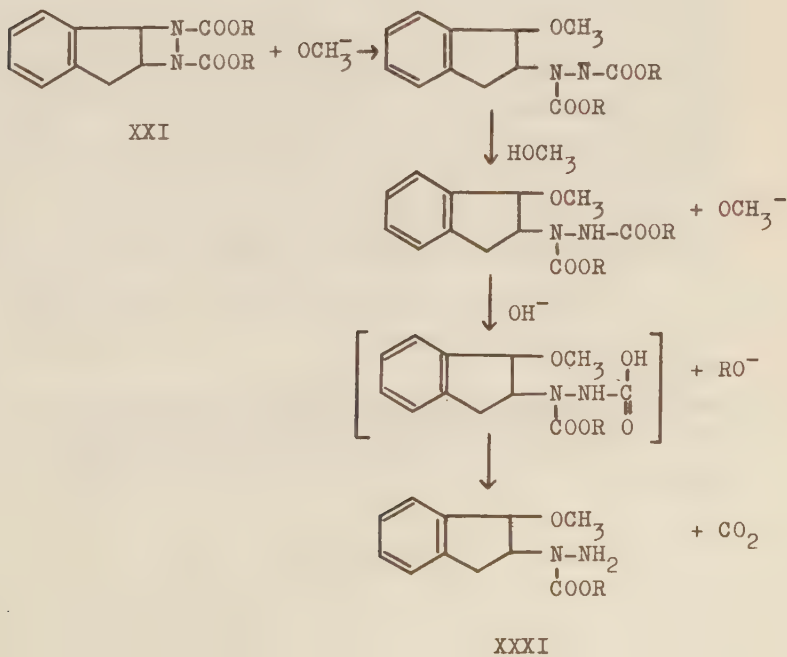
XXXII

K. ALDER et al. ¹¹⁾ haben bei der Umsetzung des Addukts aus ADD und Inden mit alkoholischer KOH nach Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation im stark sauren Medium β -Indanon isoliert. Die Bildung von β -Indanon aus XXXI ist leicht vorstellbar:





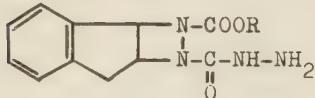
Die Bildung von XXXI kann man sich folgendermaßen vorstellen:



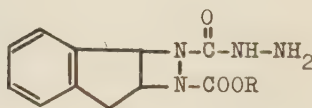
D.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazin

Aus der Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazinhydrat (95 %) in der Siedehitze konnten ein Mono- und ein Bis-Hydrazid isoliert werden.

Für das Monohydrazid läßt sich zunächst nicht entscheiden, ob Struktur (XXXIII) oder (XXXIV) zutreffend ist.



XXXIII

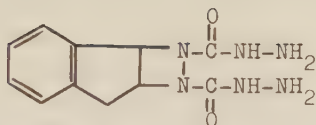


XXXIV

Das IR-Spektrum des Monohydrazids (Schmp. 131-132°) zeigt eine starke Bande für O=C-N-H (3360/cm), die im Bereich zu längeren Wellen 2 Schultern (NH₂) zeigt. Außerdem findet man O=C-OR (1720/cm) und O=C-NH-NH₂ (1615/cm), NH₂ (Deformation, 1640/cm). Das NMR-Spektrum (in CDCl₃) zeigt 4 aromatische Protonen bei 2,70 τ , die NH bei 2,63 τ teilweise überdecken. Ein Proton bei 4,7 τ (Dublett), ein Proton bei 5,2 τ (Multipllett), 4 Protonen bei $\sim$ 5,7 τ (Quartett für 1 CH₂ aus O-CH₂-CH₃ überdeckt 2 H in NH₂) und eine CH₃-Gruppe in O-CH₂-CH₃ als Tripllett bei 8,62 τ .

Das Bis-Hydrazid (Schmp. 185-190° u.Zers.) entspricht nach dem IR-Spektrum den Anforderungen der Struktur (XXXV):

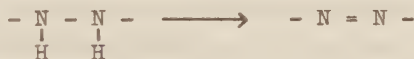
O=C-N-H (3350/cm), NH₂ (3240/cm); Banden bei 1715/cm, 1673/cm und 1633/cm kommen den Elementen $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$ zu.



XXXV

Bei der Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazinhydrat wurde eine recht interessante Beobachtung gemacht: Bei der Umsetzung trat bei Anwesenheit von Luftsauerstoff eine kräftige, dunkelrote Farbe auf. Es ließ sich zeigen, daß O_2 in einer Folgereaktion mit einem der Reaktionsprodukte reagieren mußte.

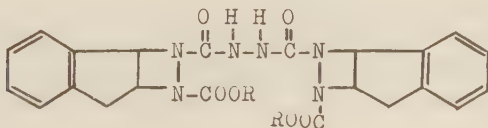
Bei diesem Oxydationsprozeß (in 95 % Hydrazinhydrat!!) muß ein starker Chromophor gebildet werden. In einem System wie dem vorliegenden kann man eigentlich nur an die Oxydation



denken, die bei geeigneter Stellung von CO-Gruppen tief farbige Produkte liefern könnte.

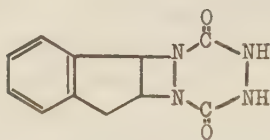
Hydrazodicarbonamidderivate wie $R-N-\overset{O}{\parallel}C-N-N-\overset{O}{\parallel}C-N-R$

lassen sich nicht dermaßen leicht oxydieren; das heißt, Hydrazide wie z.B. XXXVI sollten unter den vorliegenden Bedingungen keine Umwandlung erfahren.

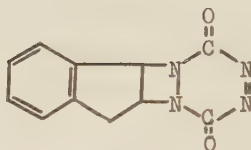


XXXVI

Es muß daher eine besondere Anordnung vorliegen, wie z.B. in XXXVII:



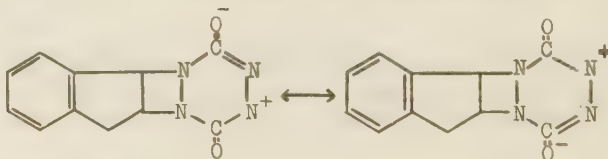
XXXVII



XXXVIII

Dieses cyclische Hydrazid, das unter den Reaktionsprodukten erwartet werden kann, sollte eigentlich recht leicht in XXXVIII übergehen, da im resultierenden Produkt eine planare Konformation des Sechsrings begünstigt ist, wodurch ein erheblicher Gewinn an Konjugationsenergie ermöglicht würde.

Da die sp^3 hybridisierten N in der Vierringbindung überwiegenden p-Charakter entwickeln müssen, um dem Bindungswinkel im Ring zu entsprechen, müssen die verbleibenden Valenzen höhere s-Anteile aufweisen, d.h. daß im Sechsring Bindungswinkel, die wesentlich größer als der Tetraederwinkel sind, von den im 4-Ring engagierten N angestrebt werden. Für den planaren Sechsring ergibt sich ein theoret. Winkel von 120° ! Diese Anforderungen werden durch 4 sp^2 hybridisierte Ringatome und 2 sp^3 Ringatome mit überwiegendem s-Charakter in XXXVIII ausgezeichnet erfüllt. XXXVIII sollte daher weitgehend eben sein und eine erhebliche Mesomeriestabilisierung gemäß XXXIX aufweisen:



XXXIX

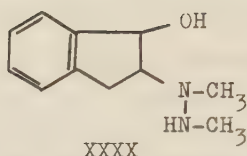
In welchem Bereich sollte man nun den langwelligsten Übergang im UV ($n \longrightarrow \pi^*$) für XXXVIII erwarten?

Wir können Azodicarbonsäure-N-phenylimid als geeignete Vergleichssubstanz betrachten ¹²⁾, für das in Dioxan ein Absorptionsmaximum bei 18880/cm gemessen wird. Für XXXVIII wurde in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 19100/cm gefunden. Es ist daher recht wahrscheinlich, daß die tiefrote Farbe bei der Oxydation der Reaktionsprodukte von 1:1-Addukt aus ADD und Inden mit Hydrazin auf die Bildung von XXXVIII zurückzuführen ist. Eine saubere Abtrennung von XXXVIII von den übrigen Reaktionsprodukten war bislang noch nicht möglich, da sich kein geeignetes Lösungsmittel für XXXVIII finden ließ. XXXVIII ist zwar in Methanol und wohl auch in Wasser löslich, wird jedoch von beiden Medien relativ rasch zersetzt.

Die Oxydation einer Verbindung mit O_2 in hochprozentigem Hydrazinhydrat, das ein außerordentliches Reduktionsvermögen hat, stellt auf jeden Fall ein interessantes Phänomen dar. Azodicarbonylverbindungen reagieren normalerweise recht heftig mit Hydrazin zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen und N_2 ¹³⁾. Unter Luftabschluß wird XXXVIII auch durch Hydrazin entfärbt; bei erneutem Luftzutritt kehrt die rote Farbe zurück. In Abwesenheit von Hydrazin ist XXXVIII recht beständig.

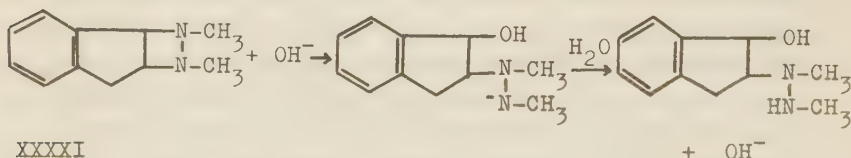
D.2.6 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit $LiAlH_4$

Bei der Umsetzung des Addukts aus ADD und Inden mit $LiAlH_4$ in Äther wird in guter Ausbeute ein Produkt erhalten, dem nach Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR- und NMR-Spektren die Struktur (XXXX) zukommt.



Das IR-Spektrum zeigt OH (3430/cm), NH (3200/cm), N-CH₃ (2830, 2780/cm). Im NMR-Spektrum findet sich ein Multiplett für 4 Protonen bei 2,9τ, ein Dublett (1 Proton) bei 5,14τ, ein Multiplett (2 Protonen) bei 6,9τ, ein Multiplett (3 Protonen) 7,1τ, ein Singulett 7,51τ und ein Singulett 7,54τ für zusammen 6 Protonen.

Die Bildung von XXXX kann über das zu erwartende Reduktionsprodukt XXXXI erfolgen, das bei der Aufarbeitung Wasser, ähnlich wie bei der alkalischen Spaltung Methanol, anlagert.



Versuche, XXXXI ohne Aufarbeitung mit Wasser zu isolieren, scheiterten, da sich XXXXI, bedingt durch Komplexbildung mit Al, vom Reaktionsgemisch nicht abtrennen läßt.

Mit NaBH₄ ließ sich das Addukt aus ADD und Inden erwartungsgemäß nicht umsetzen.

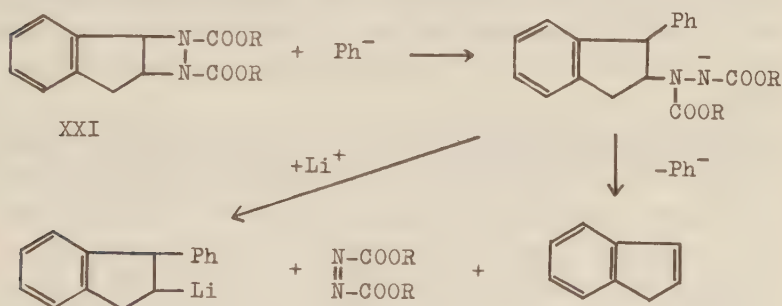
D.2.7 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Li-Phenyl

Bei der Umsetzung des Addukts aus ADD und Inden mit LiC₆H₅ ließen sich keine Reaktionsprodukte rein isolieren. Überraschend war jedoch, daß das Reaktionsgemisch die orange Farbe des ADD annahm, die auch nach der Aufar-

beutung mit Wasser erhalten blieb. Der Petrolätherextrakt des Reaktionsgemisches zeigte ein Absorptionsmaximum bei 25000-24400/cm, welches dem des ADD entspricht.

Die Bildung von Azoverbindungen bei der Reaktion von 1,2-Diazetidinonen mit NaOR oder LiAlH_4 ist bekannt ¹⁴⁾, mit Li-Phenyl wurde in den untersuchten Fällen N-N-Spaltung beobachtet.

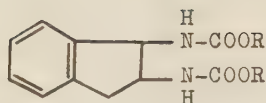
Die Bildung von ADD läßt sich folgendermaßen formulieren:



D.2.8 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit CH_3MgBr

Bei dem Routinetest auf akt. H mit CH_3MgJ entwickelte das Addukt aus ADD und Inden Gas, obwohl kein akt. H zugegen war. Bei der präparativen Umsetzung des Addukts mit CH_3MgJ in Anisol wurde das Gas aufgefangen, massenspektrometrisch ließen sich Äthan und Methan darin nachweisen.

Bei der präparativen Umsetzung des Addukts mit CH_3MgBr in Äther wurde beim ersten Versuch ein Produkt (Schmp. 64-71°) isoliert, dem auf Grund der N-Analyse, MG-Bestimmung, IR- und NMR-Spektren die Struktur (XXXXII) zugeordnet wurde. ¹⁵⁾

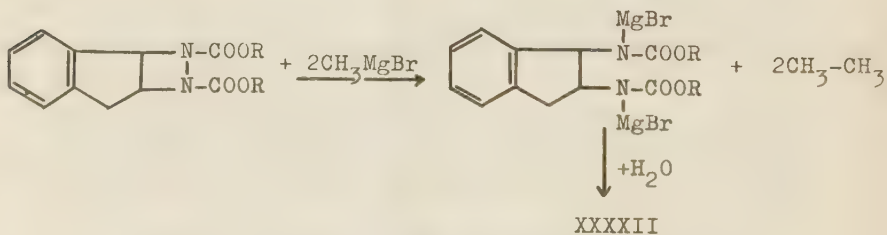


XXXXII

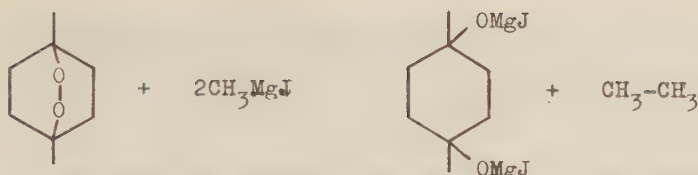
XXXXII zeigte im IR-Spektrum eine breite NH-Bande (3320/cm), nur eine C=O Bande (ca. 1720/cm) und C-O-C (1255/cm); besonders auffallend war an dem IR-Spektrum, daß die Schwingungskopplung der C=O-Gruppen nicht mehr bestand, ihr verbindendes Glied demnach gelöst worden sein mußte.

Das NMR zeigt ein Multipllett für die aromatischen Protonen bei 2,85 τ , das die Signale für 2 NH teilweise überdeckt, ein Dublett (3 Hz) für 1 Proton bei 4,77 τ , ein Quartett für 2 O-CH₂-CH₃, dem ein Multipllett für 1 H unterlagert ist, ein Multipllett (2 H) bei 7,2 τ und ein Tripllett für 2-O-CH₂-CH₃ bei 8,77 τ . Besonders auffallend ist wiederum, daß die beiden O-CH₂-CH₃ gleichwertig sind.

Die Bildung von XXXXII läßt sich folgendermaßen verstehen:



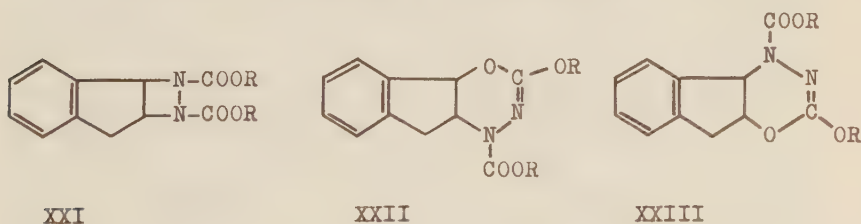
Ein derartiger Angriff von CH₃MgBr entspricht den von W.TREIBS ¹⁶⁾ gemachten Beobachtungen bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Peroxyden:



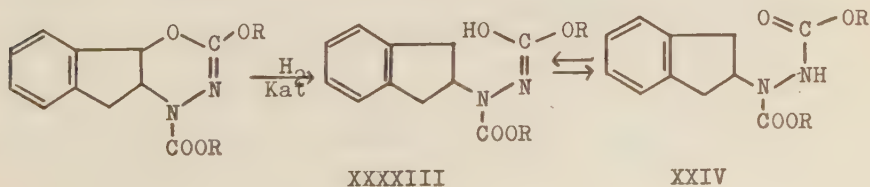
XXXXII entsteht in einer schwer kontrollierbaren Nebenreaktion; so führten vier weitere Versuche zu anderen Produkten, XXXXII ließ sich nicht reproduzieren. Eine eingehende Überprüfung dieser Reaktion mußte aus Zeitmangel späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

D.3 Diskussion verschiedener Strukturmodelle für das 1:1-Addukt aus ADD und Inden an Hand der physikalischen Daten

Die geschilderten chemischen Umsetzungen mit dem Addukt aus ADD und Inden haben wir durchaus befriedigend an Hand des Strukturmodells XXI diskutieren können. Es läßt sich jedoch zeigen, daß sich die chemischen Übergänge auch mit Hilfe des Strukturmodells XXII deuten lassen.

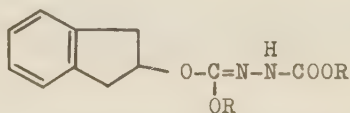


So würde z.B. die katalytische Hydrierung von XXII zu XXXXIII bzw. XXIV führen:



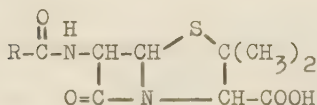
Desgleichen lassen sich mit XXII die Ergebnisse der sauren und alkalischen Spaltung, der Crackung und der Umsetzung mit LiAlH_4 vereinbaren. Kaum erklärbar aus XXII ist das Auftreten des (allerdings nicht isolierten) Oxydationsprodukts XXXVIII sowie die (nicht reproduzierte) N-N-Spaltung bei der Grignardreaktion.

Das Strukturmodell XXIII läßt sich ausscheiden; dieses müßte bei der katalytischen Hydrierung XXXIV liefern, dessen Reduktion mit LiAlH_4 nicht zu XXV führen kann. Unsere Diskussion beschränkt sich also auf die Entscheidung zwischen XXI und XXII.

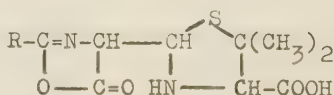


XXXIV

Die Alternative XXI - XXII ist eine nahezu klassische Situation, vergleichbar mit der alternative für das Penicillinskelett (XXXV) - (XXXVI), die sich bekanntlich ¹⁷⁾ nur mit Hilfe physikalischer Methoden entscheiden ließ.



XXXV



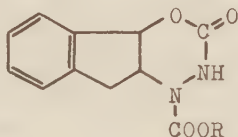
XXXVI

Wie sich zeigen läßt, kann man auch die Alternative XXI-XXII durch eine eingehende Diskussion von IR- und NMR-Spektrum entscheiden.

D.3.1 Diskussion der NMR-Spektren von dem 1:1-Addukt aus ADD und Inden und von dem sauren Spaltprodukt des 1:1-Addukts aus ADD und Inden XXVII

Für beide Strukturmodelle XXI und XXII ist zwar der gleiche Typ von NMR-Spektrum zu erwarten, jedoch sollte durch die unterschiedliche Größe des angegliederten Ringes die Kopplungskonstante J_{xy} verschieden sein, und bedingt durch die Substitution an C_1 mit N (4-Ring) oder O (6-Ring) sollte auch die chemische Verschiebung für H_y an C_1 verschiedene Werte zeigen.

XXII ist XXVII, dem Produkt der sauren Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden sehr ähnlich gebaut. Für einen



XXVII

Übergang von XXII zu XXVII sollte man nur eine äußerst geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung für C_1 -H erwarten, da in beiden Fällen O (mit praktisch dem gleichen "Stuck") als Substituent auftritt. Die Kopplungskonstante J_{xy} sollte für XXII und XXVII gleich sein, da der Winkel zwischen den beiden H sich nicht ändert.

Wäre also das Addukt aus ADD und Inden = XXII, dann sollten die NMR-Spektren von Addukt aus ADD und Inden und XXVII ineinander in der diskutierten Beziehung sehr ähnlich sein.

Wäre hingegen das Addukt aus ADD und Inden XXI, dann würde der Übergang zu XXVII nicht nur wegen des Wechsels vom 4- zum 6-Ring eine Änderung von J_{xy} sondern wegen des Wechsels vom Substituenten N zu O an C_1 auch eine Änderung der chemischen Verschiebung für C_1 -H verlangen.

(J_{xy} sollte für XXVII größer als für XXI sein, was sich aus folgender Überlegung ergibt: Der Winkel zwischen den

Ebenen $\text{H}-\text{C}_2-\text{C}_1$ und $\text{C}_2-\text{C}_1-\text{H}$ geht nach Modellbetrachtungen für XXI wie auch XXVII gegen Null; ein Einfluß durch Änderungen dieses Winkels ¹⁸⁾ kann also vernachlässigt werden. Demnach hängt die Kopplung xy nur noch von dem durch den Bindungswinkel gegebenen Abstand r von H_x und H_y ab. Da bekannt ist, daß bei Ringverbindungen mit zunehmender Ringgröße r abnimmt und J zunimmt ¹⁹⁾, muß man entsprechendes für den Übergang von XXI zu XXVII erwarten.

Gefunden wird nun:

	Chem. Verschiebung (τ)		J_{xy}
	C_1-H	C_2-H	
Addukt aus ADD und Inden	4,78	5,17	5,0 Hz
XXVII	4,13	5,22	7,5 Hz

Diese Befunde stimmen überein mit der Erwartung für Strukturmodell XXI, nicht jedoch mit der Erwartung für XXII.

D.3.2 Diskussion des IR-Spektrums von dem 1:1-Addukt aus ADD und Inden

Welche Unterschiede sollten nun die erwarteten IR-Spektren für XXI und XXII ausweisen?

Wie man sehen kann, enthält XXI 2 chemisch weitgehend äquivalente C-O-C Gruppierungen, XXII hingegen 3 chemisch verschiedene C-O-C Gruppierungen. Für XXI sollte man daher eine starke Bande im Bereich 1200-1325/cm erwarten, die die stärkste im gesamten Spektrum sein sollte. Für XXII hingegen sind drei Banden in dem genannten Bereich zu erwarten (für Iminokohlensäureester werden entspr. Banden um 1325/cm gefunden ²⁰⁾).

Beobachtet wird nun im Addukt aus ADD und Inden eine sehr starke Bande (die stärkste im Spektrum) bei 1278/cm. Zum Vergleich: XXVII zeigt 2 Banden bei 1244 und 1215/cm.

Unterschiede zwischen XXI und XXII sind auch im Bereich 1800 - 1600/cm für die C=O bzw. C=N Streckschwingungen zu erwarten. Die Gruppierung $\text{-}\underset{|}{\text{N}}\text{-COOR}$ kann man mit Urethan-derivaten vergleichen, von denen man weiß, daß - wenn N Bestandteil eines Ringsystems ist - die C=O-Frequenzen bis zu 1650/cm verschoben sein können ²¹⁾. Für XXI ist eine Schwingungskopplung der beiden C=O-Gruppen zu erwarten, die typisch für Hydrazodicarbonylverbindungen ist ²²⁾. Dadurch würde eine Aufspaltung der C=O Frequenz bewirkt. Für die Lage von C=N Schwingungen gibt die Literatur ²³⁾ den weiten Bereich von 1690 - 1582/cm an. C=N-Schwingungen nehmen in ihrer Intensität eine Mittelstellung zwischen C=C und C=O Schwingungen ein ²⁴⁾.

Nach diesen Ausführungen sollte man für XXI eine recht intensive Doppelbande im C=O-Bereich erwarten, während XXII eine intensive Bande für C=O und eine wesentlich schwächere Bande für C=N zeigen sollte.

Gefunden werden nun für das Addukt aus ADD und Inden im Bereich 1500-1800/cm überraschender Weise 3 Banden, deren lösungsmittelabhängige Lage und Intensitäten der nachstehenden Tabelle 23 zu entnehmen sind ²⁵⁾:

Aus dem ersten Teil der Tabelle ergibt sich, daß die Polarität des Lösungsmittels Bande 3 deutlich, die Banden 1 und 2 jedoch kaum beeinflusst. Der zweite Teil der Tabelle zeigt den drastischen Einfluß von Lösungsmitteln, die zur Ausbildung von H-Brücken befähigt sind; dieser Effekt äußert sich wiederum am stärksten bei Bande 3, während Bande 1 derart verbreitert wird, daß Bande 2 schließlich in ihr untergeht (CHBr_3). Dass H-Brückenbindung in diesen Fällen wirklich eine Rolle spielt, ließ sich durch Verwendung von CDCl_3 zeigen; die Intensität der CD-Schwingung wird durch das Addukt aus ADD und Inden wesentlich vergrößert ²⁵⁾.

Tabelle 23

Lösungsmittel	DK	Bande 1		Bande 2		Bande 3	
		cm ⁻¹	Durchl. %	cm ⁻¹	Durchl. %	cm ⁻¹	Durchl. %
Acetonitril	37,5	1674	41,8	1699,5	66	1736	67
Nitromethan	37,5	1671,5	29	1698	65	1732	67,5
Nitrobenzol	34,8	1674	56	1698,5	56	1736,5	67,5
Pyridin	12,3	1674	36	1698	57	1738	65
Benzol	2,28	1674,5	42	1699,5	56	1743	72
Dioxan	2,11	1674,5	49	1699	65	1743	80
CCl ₄	2,24	1674	42	1699,5	56,5	1743	80
CH ₂ Cl ₂	9,08	1672	39	1699	Schul. 1732,5	70	
CHCl ₃	4,81	1670,5	38	1696,5	Schul. 1727	70	
CHBr ₃	4,39	1667	37	-	-	1724	73
C ₂ H ₅ OH	24,3	1667	40,5	1704,5	60,5	1723,5	65
(C ₂ H ₅) ₂ NH		1677	38,8	1702,5	56	1747	76
(C ₂ H ₅) ₃ N	2,42	1679	46	1707,5	53	1754	80
KBr		1657,5		1683		1690	

Die geschilderten IR-Befunde, besonders das Auftreten von 3 Banden im C=O Bereich lassen sich mit Hilfe des Strukturmodells XXII nicht erklären. Das Strukturmodell XXI hingegen bietet eine einfache Erklärung an:

Die beiden COOR-Gruppen können in XXI entweder cis oder trans zueinander angeordnet sein. Auf Grund der Konfigurationslabilität des Stickstoffs sollte eine rasche Umwandlung der isomeren Formen ineinander ständig erfolgen. Die Energieschwelle läßt sich nur schwer abschätzen, besonders wenn man erinnert, daß Stickstoff durch "Einspannen" in ein Ringsystem wie z.B. die Träger'sche Base konfigurationsstabil gemacht werden kann ²⁶⁾; man sollte erwarten, daß die Energieschwelle im Vierring gegenüber der offenkettigen Verbindung heraufgesetzt ist.

Kopplung der C=O-Schwingung zweier cis-ständiger COOR-Gruppen sollte eine starke Doppelbande geben (recht intensiv, da großes Moment), Schwingungskopplung zweier trans-ständiger COOR Gruppen sollte eine zweite Doppelbande geben (geringere Intensität, da geringeres Moment); es ist nun möglich, daß aus Symmetriegründen in diesem Fall nur die asymmetrische Schwingung IR-aktiv ist ²⁷⁾. Wahrscheinlicher ist jedoch die andere Möglichkeit, daß die symmetrische Schwingung, die bei niederen Frequenzen zu erwarten ist, von den intensiven cis-Banden überdeckt wird.

Demnach ergibt sich folgende Zuordnung:

Bande 1: C=O "cis", symmetr.

Bande 2: C=O "cis", asymmetr.

Bande 3: C=O "trans", asymmetr.

Durch die besondere sterische Situation, gegeben durch die räumliche Stellung des Indengerüsts zum 4-Ring, läßt sich auch erklären, warum die Lösungsmittelpolarität die trans-Bande stärker beeinflusst. Und zwar sollte im trans-Fall die dem Indenringsystem zugewendete COOR-Gruppe eine etwas andere Solvathülle haben, als die dem Inden-system abgewendete COOR-Gruppe, während der Einfluß auf cis-ständige Gruppen gleichmäßig sein sollte.

Aus der Annahme eines Gleichgewichts zwischen der cis und der trans-Konfiguration ergeben sich 2 Folgerungen:

a) Das IR-Spektrum sollte im C=O-Bereich eine gewisse Temperaturabhängigkeit erwarten lassen. Im Bereich -50° / $+120^{\circ}$ ändert sich das Verhältnis der Bandenintensitäten erwartungsgemäß, der Temperatureffekt ist allerdings klein. ²⁵⁾

b) Im NMR-Spektrum sollte man für cis bzw. trans-ständige COOR-Gruppen etwas unterschiedliche chemische Verschiebungen beobachten, da die Abschirmwirkung aufeinander etwas verschieden sein sollte. Auch diese Erwartung wird erfüllt, $O\text{--}CH_2\text{--}CH_3$ in XXI liefert ein Doppelquartett bzw. Doppeltriplett. Die Unterschiede in der chemischen

Verschiebung entsprechen den analogen Daten für cis- und trans-ADD:

	$\Delta_{\text{ppm}} \text{ O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	$\Delta_{\text{ppm}} \text{ O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$
Addukt aus ADD und Inden	0,05	0,04
cis/trans ADD	0,08	0,03

Nach dem NMR-Spektrum liegt die Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von 1.

Abschließend sei nochmals herausgestellt, daß durch IR- und NMR-Spektrum die Strukturmöglichkeit XXII ausgeschlossen werden konnte, das Addukt aus ADD und Inden hat also die Struktur XXI.



XXI

D.4 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit Inden

Durch die zu Beginn dieses Kapitels geschilderten Versuche war bereits klar gezeigt worden, daß Inden mit ADD im Licht wesentlich schneller reagiert als im Dunkeln.

Im folgenden Abschnitt werden die quantitativen Zusammenhänge zwischen den beiden Reaktionen abgehandelt.

D.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit Inden

ADD zeigt in Inden ein Maximum der UV-Absorption bei 25000/cm. Da das bei der Reaktion gebildete Produkt in

diesem Bereich keine Absorption zeigt, ist diese Bande geeignet, um die Abnahme der ADD-Konzentration zu verfolgen. Die gemessene Extinktion ist der ADD-Konzentration direkt proportional.

Um den Reaktionsablauf verfolgen zu können, wurde folgendermaßen verfahren. Ca. 10^{-2} molare Lösungen von ADD in reinem Inden wurden in der Temperierkuvette (Temperaturbereich $20 - 60^{\circ}$) während der Reaktionsdauer im Spektralphotometer belassen und in bestimmten Zeitabständen die Abnahme der ADD-Konzentration gemessen. Aus den Meßdaten wurde klar, daß in diesen Fällen das ADD nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung reagierte. Beim Auftragen von $\log [\text{ADD}]$ gegen die Zeit resultierte eine Gerade mit einer Steigung von $-\frac{k_c}{2,303}$.

Tabelle 24: Temperaturabhängigkeit von k bei der Reaktion von ADD und Inden

Temp.	k $10^{-6} \cdot \text{l/Mol} \cdot \text{Sek}$	mittlerer Fehler	Anfangskonzentration ADD (10^{-2} Mol/l)
20°	0,426	0,0254	1,085
	0,406	0,0232	1,320
40°	1,748	0,0537	1,275
	1,867	0,0895	0,0895
60°	6,58	0,940	1,195
	6,57	0,169	1,195
	6,69	0,212	1,195

Eine Übersicht über die Meßergebnisse ist in Tabelle 24 zusammengefaßt. Die Werte für k wurden nach folgendem Ansatz ermittelt:

$$(9) \quad k = \frac{1}{t \cdot c} \ln \frac{[\text{ADD}]_0}{[\text{ADD}]}$$

c = Konzentration an unverdünntem Inden
 = 8,67 Mol/l

$[\text{ADD}]_0$ = Anfangskonzentration an ADD

$[\text{ADD}]$ = Konzentration an ADD zum Zeitpunkt t

D.4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungs- entropie der Reaktion von ADD mit Inden

Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A und der Aktivitätskonstante A wurden mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung vorgenommen. Der Aktivierungsentropie ließ sich nach der Beziehung $A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R}$ ermitteln (s. A.8.3). Die gefundene E_A , A und ΔS -Werte sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Aufgrund der kinetischen Daten zeigt diese Reaktion den Charakter einer Mehrzentrenreaktion.

Tabelle 25: E_A , A und ΔS für Inden + ADD $\longrightarrow$ 1:1-Addukt

k_{20°	(l/Mol·Sek)	$4,16 \cdot 10^{-7} \pm 0,243 \cdot 10^{-7}$
k_{60°	(l/Mol·Sek)	$6,61 \cdot 10^{-6} \pm 0,441 \cdot 10^{-6}$
E_A	(Kcal/Mol)	$13,4 \pm 0,433$
A	(l/Mol·Sek)	$4,12 \cdot 10^{-3}$
$\log A$	mittl. Fehler	0,404
ΔS^*	(Cal/Grad·Mol)	$-41,9 \pm 1,85$

*) bezogen auf Standard-Bedingungen von 1 Mol/l

D 4.3 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit Inden

Um die Reaktionsgeschwindigkeit von cis-ADD und Inden zu bestimmen, sind wir folgendermaßen vorgegangen: Eine ca. 0,04 molare benzolische ADD-Lösung bestrahlte man in einer Quarzküvette mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001), dem ein Brephossschwarzfilter vorgeschaltet war. Die Bestrahlung wurde bis zur Einstellung eines konstanten photostationären Zustandes aufrecht erhalten. Nach Verdünnen mit Benzol im Verhältnis 1:1 bestimmte man den Gehalt an cis-ADD spektralphotometrisch, indem man dieses mit Cyclopentadien reagieren ließ. Aufgrund dieser Messung ergab sich, daß 28 % des eingesetzten ADD in die cis-Form überführt worden waren.

Im nächsten Versuch verdünnte man die vorbelichtete Lösung von trans-ADD in Benzol mit Inden im Verhältnis 1:1 und bestimmte spektralphotometrisch die Abnahme der Extinktion bei 22700/cm mit der Zeit. Als Kompensationslösung diente eine benzolische trans-ADD-Lösung, die im Volumenverhältnis 1:1 mit Inden verdünnt war. Die Konzentration an trans-ADD in der Vergleichslösung entsprach derjenigen in der belichteten Standardlösung. Das Ergebnis der beiden vergleichenden Versuche wird durch die beiden nachstehenden k-Werte wiedergegeben:

$$k_{\text{cis } 20^{\circ}} = (1,043 \pm 0,0505) \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

$$k_{\text{trans } 20^{\circ}} = (4,16 \pm 0,243) \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Danach läuft die Dunkelreaktion von cis-ADD und Inden um den Faktor 2500 schneller als die Dunkelreaktion von trans-ADD und Inden.

D.4.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit Inden

Wegen der außerordentlichen hohen Reaktionsgeschwindigkeit von cis-ADD mit Inden war es nun erforderlich, für die Photoreaktion Bedingungen zu wählen, unter denen möglichst wenig cis-ADD im photostationären Gleichgewichtsgemisch vorlag.

Ein Vorversuch hat ergeben, daß ADD in benzolischer Lösung von ungefiltertem Licht der Xenon-Hochdrucklampe nicht photolysiert wird. Nachdem festgestellt war, daß diese unerwünschte Nebenreaktion nicht eintritt, sollte versucht werden, durch geeignete Filterkombination auch die photochemische Umwandlung von trans- in cis-ADD zu unterdrücken. Hiermit wäre die Voraussetzung geschaffen gewesen, um die Lichtreaktion des reinen trans-ADD zu studieren. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß mit der von uns gewählten Kombination eines UVG-Inden-Filters die beabsichtigte Reaktion nicht in idealer Weise realisierbar war.

Beim Bestrahlen einer trans-ADD-Benzollösung mit der zuvor erwähnten Filterkombination ließ sich eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 25000/cm nach 24900 ~ 24950/cm feststellen, jedoch waren die Blindversuche nicht exakt reproduzierbar. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da die in einigen Fällen gefundene Verschiebung des Maximums innerhalb der Meßgenauigkeit lag.

Beim Versuch, Inden mit trans-ADD unter Einstrahlung von in oben geschilderter Weise gefiltertem Licht umzusetzen, konnte eine Beschleunigung um den Faktor 100 festgestellt werden, wie nachstehende Tabelle 26 zeigt.

Tabelle 26: Umsetzung von ADD und Inden im Dunkeln und bei intensiver Bestrahlung bei 20°

Ver- such	ADD (Mol/l) in Inden	Filter	Belicht.- Zeit (Min.)	Dunkel- Zeit (Min.)	Umsatz %	Photoreaktion Dunkelreaktion
1	0,0143	UVG	20	-	39,8	101
	0,0143	--	--	20	0,394	
2	0,0144	UVG	20	--	38,9	75
	0,0144	--	--	20	0,52	
3	0,0144	UVG	20	--	40,6	77
	0,0144	--	--	20	0,53	

Die um den Faktor 100 beschleunigte Reaktion kann auf die Anwesenheit einer geringen Menge von cis-ADD zurückgeführt werden und muß nicht notwendigerweise auf einer Reaktion von ADD* beruhen, was sich aus der folgenden Überlegung ergibt:

Aus der vorerwähnten Verschiebung des Absorptionsmaximums um maximal 100/cm läßt sich ein Gehalt von ca. 4 % cis-ADD im photostationären Gleichgewichtsgemisch abschätzen. Wenn wir nun annehmen, daß der von der Xenonlampe gelieferte Quantenstrom ausreicht, um die stationäre Konzentration an cis-ADD im Gleichgewichtsgemisch schneller einzustellen als dieses durch Reaktion mit Inden verschwindet, dann sollte die beschleunigende Wirkung des Lichts gegeben sein durch

$$\frac{RG_{\text{photo}}}{RG_{\text{dunkel}}} \approx \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}} \times \frac{[\text{ADD}_{\text{cis}}]}{[\text{ADD}_{\text{trans}}] + [\text{ADD}_{\text{cis}}]}$$

woraus für 4 % cis-ADD

$$2500 \times 0.04 = 100$$

und für 3 % cis-ADD folgt

$$2500 \times 0.03 = 75$$

Die beschleunigende Wirkung des Lichts entspricht also der schnelleren thermischen Reaktion photochemisch erzeugten cis-ADD.

D.5 Literatur zu D

- 1) J.D. Roberts, "An Introduction to the Analysis of Spin-Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1962, S. 64
- 2) J.A.Pople, W.G.Schneider u. H.J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York, 1959.
- 3) H.S.Gutowsky, M.Karplus u. D.M.Grant, J.Chem.Phys. 41, 1278 (1959)
- 4) E.Fahr, K.H.Keil, F.Scheckenbach u. A.Jung, Angew. Chem. 76, 579 (1964)
- 5) C.K.Ingold u. S.D.Weaver, J.chem.Soc. (London) 1925, 127, 378
L.Horner u. E.Spietschka, Chem.Ber. 89, 2765 (1956)
- 6) K.H.Keil, Dissertation Universität Würzburg 1963
- 7) R.C.Fuson, "Advanced Organic Chemistry" John Wiley, New York, 1953, S. 261
- 8) C.W.Bird, J.chem.Soc. (London) 1963, 674
- 9) L.M.Jackman, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press 1964, S.60
- 10) vergl. 9) S. 55
- 11) K.Alder u. H.Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 97 (1954)
- 12) R.C.Cookson, S.S.H.Gilani und I.D.R. Stevens, Tetrahedron Letters, 14, 615 (1962)
- 13) E.Fahr u. H.Lind, Angew.Chem., in Vorbereitung
- 14) J.H.Hall, J.org.Chem. 29, 3188 (1964)
- 15) E.Koerner von Gustorf u. B.Kim, Angew.Chem. 76, 592 (1964)
- 16) W.Treibs, Chem.Ber. 85, 438 (1951)
- 17) C.N.R.Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963, S. 458

- 18) vergl. 9) S. 87
- 19) vergl. 2) S. 195
- 20) N.B.Colthup, L.H.Daly u. S.E.Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1964, S. 283
- 21) vergl. 20) S. 266
- 22) vergl. 17) S. 265
- 23) vergl. 20) S. 284
- 24) vergl. 20) S. 282
- 25) E.Koerner von Gustorf u. R.Sacher, unveröffentlicht
- 26) F.Klages, "Lehrbuch der Organischen Chemie, II.Band", W. de Gruyter, Berlin, 1954, S. 527-530
- 27) vergl. 17), S. 207
- 28) O.Diels u. K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 450, 237 (1926)
- 29) K.Alder, F.Pascher u.H.Vagt, Ber.dtsch.chem.Ges.75, 1501 (1942)
- 30) R.Huisgen, F.Jakob, W.Siegel u. A.Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 (1954)

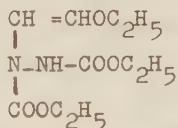
E. Diazacyclobutanderivate bei der Umsetzung des ADD mit Vinylverbindungen

E.1 Reaktion von ADD mit Vinyläthyläther (VÄÄ)

E.1.1 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und VÄÄ

Mischte man 12 g ADD mit 50 g frisch destilliertem VÄÄ, so entfärbte sich die orange gefärbte Flüssigkeit bei Raumtemperatur nach 18 Stunden. Der überschüssige VÄÄ wurde im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt, wonach 17 g hellgelbes Öl verblieben, welches schon nahezu analysenrein war. Die Ausbeute betrug nahezu 100 %. Gereinigt wurde das Produkt durch Destillation im Vakuum der Ölpumpe.

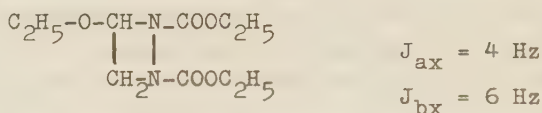
Aufgrund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung mußte die gefundene Verbindung, welche ein Öl darstellte, ein 1:1-Addukt aus ADD und VÄÄ sein. In den Dissertationen von Th. NOBLE¹⁾ und B. OLSEN²⁾ ist die Umsetzung von VÄÄ und ADD bereits beschrieben gewesen, jedoch wurde in Abweichung von unseren Befunden, die nachstehend verzeichnete Struktur (XXXXVII) angenommen.



XXXXVII

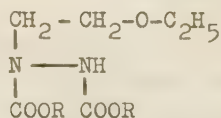
Das IR-Spektrum lieferte die Information, daß in dem 1:1-Addukt aus VÄÄ und ADD keine =NH-Bindung vorhanden ist. Im UV-Spektrum konnte kein Maximum beobachtet werden, was jedoch auch bei Gültigkeit des Strukturvorschlages XXXXVII hätte der Fall sein müssen. Diese Befunde ließen bereits darauf schließen, daß dem Addukt aus VÄÄ und ADD (XXXXVIII) gleich wie dem Addukt aus Inden und ADD XXI ein Diazacyclobutansystem zugrunde lag. Sichere Auskunft gab hier das NMR-Spektrum, welches für die Anwesenheit

von olefinischen Protonen keinerlei Anhaltspunkte gab. Statt der nach Strukturvorschlag XXXXVII zu erwartenden 6 Methylenprotonen wurden 8 angezeigt, was nur bei Annahme eines Diazacyclobutansystems XXXXVIII plausibel ist. Die Methylengruppe in diesem sollte aufgrund ähnlicher Abschirmung ein Signal geben, welches mit denjenigen der über Sauerstoff gebundenen Methylengruppen zusammenfällt. Dies wurde in der Tat beobachtet. Das Multiplett für die Methylengruppen war bei $5,92 \tau$ zentriert, während für die CH-Gruppe im Ringsystem ein Quadruplett bei $4,82 \tau$ zustande kam.



XXXXVIII

Die katalytische Hydrierung von XXXXVIII ist bei Normaldruck möglich, es entsteht (XXXXIX), dessen Struktur aus dem IR-Spektrum (NH, Doppelbande für COOR) und dem NMR-Spektrum folgt. Das NMR-Spektrum zeigt 1 Singulett (NH) bei $2,12 \tau$, 1 Quartett (7 Hz; COOCH_2) für 4 H bei $5,85 \tau$, 1 Quartett (7 Hz; O-CH_2) bei $6,53 \tau$ in das bei $6,43 \tau$ ein Singulett ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) "eingebaut" ist für zusammen 5,5 Protonen, ein Triplet (7 Hz; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) bei $8,76 \tau$ für 6 H und ein Triplet (7 Hz; $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) bei $8,86 \tau$ für 3 H.



XXXXIX

E.1.2 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit VÄÄ

Wie bereits bei dem bisher beschriebenen Umsetzungen des ADD beschrieben, wurde auch hier ein kinetischer Vergleich zwischen der Dunkel- und Lichtreaktion angestellt.

E.1.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit VÄÄ

Da ADD in VÄÄ ein Maximum der UV-Absorption bei 25000/cm zeigt und das bei der Reaktion gebildete Produkt in diesem Bereich keine Absorption zeigt, ist diese Bande geeignet, um die Abnahme der ADD-Konzentration zu verfolgen. Unter Anwendung der Meßtechnik in D.4.1 wurden die Reaktionskonstanten bestimmt. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27: Temperaturabhängigkeit von k bei der Reaktion von ADD und VÄÄ

Temp.	k (10^{-6} l/Mol·Sek)	mittlerer Fehler	Anfangs- konzentration ADD (10^{-2} Mol/l)
20°	3,42	0,0524	1,505
	3,64	0,177	1,230
25°	4,64	0,195	1,435
	4,53	0,143	1,435
30°	6,36	0,150	1,522
	6,82	0,219	1,535

E.1.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit VÄÄ

Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A und der Aktivitätskonstante A ist über die Arrhenius'sche Gleichung vorgenommen worden, während die Aktivierungsentropie nach der Beziehung von $A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R}$ ermittelt wurde. Die Zu-

sammenstellung gibt die Meßwerte wieder, welche auch in diesem Falle die Annahme einer Mehrzentrenreaktion rechtfertigen.

Tabelle 28: E_A , A und ΔS für $V\ddot{A}\ddot{A} + ADD \longrightarrow 1:1\text{-Addukt}$

k_{20°	(1/Mol·Sek)	$3,53 \cdot 10^{-6} \pm 0,115 \cdot 10^{-6}$
k_{30°	(1/Mol·Sek)	$6,59 \cdot 10^{-6} \pm 0,185 \cdot 10^{-6}$
E_A	(Kcal/Mol)	$11,6 \pm 0,767$
A	(1/Mol·Sek)	$1,49 \cdot 10^3$
$\log A$	mittl. Fehler	0,575
ΔS^*	(Cal/Mol·Grad)	$-44,0 \pm 2,63$

* bezogen auf Standard-Zustand von 1 Mol/l

E.1.2.3 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktion von trans-ADD und cis-ADD mit $V\ddot{A}\ddot{A}$

Da die Ermittlung der nachstehenden Meßergebnisse im Prinzip wie in D.4.3 beschrieben, erfolgte, werden nähere Einzelheiten hier nicht wiedergegeben. Aus den beiden Werten für k_{cis} und k_{trans}

$$k_{cis} 20^\circ = (6,19 \pm 0,0619) \cdot 10^{-4} \text{ 1/Mol·Sek}$$

$$k_{trans} 20^\circ = (3,53 \pm 0,115) \cdot 10^{-6} \text{ 1/Mol·Sek}$$

geht hervor, daß die Dunkelreaktion von cis-ADD mit $V\ddot{A}\ddot{A}$ um den Faktor 175 schneller als die Dunkelreaktion mit trans-ADD abläuft.

E.1.2.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit VÄÄ

Die hierfür gewählte Versuchsanordnung entsprach genau denjenigen in den B.3.5 und D.4.4. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 29 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Photoreaktion etwa 3 mal schneller als die Dunkelreaktion abläuft.

Tabelle 29: Umsetzung von ADD und VÄÄ im Dunkeln und bei intensiver Bestrahlung bei 22,5°

Ver- such	ADD (Mol/l) in VÄÄ	Belicht.- Zeit (Min.)	Dunkel- Zeit (Min.)	Umsatz %	<u>Photoreaktion</u> <u>Dunkelreaktion</u>
1	0,0147	25	--	29,0	2,88
	0,0147	--	25	10,1	
2	0,0147	25	--	29,2	3,20
	0,0147	--	25	9,13	
3	0,0147	25	--	28,8	3,04
	0,0147	--	25	9,46	

Stellt man nun die gleiche Abschätzung an, wie sie für die Photoreaktion von Inden mit ADD diskutiert wurde, so sollte man für ca. 4 % cis-ADD im photostationären Gleichgewichtsgemisch eine Beschleunigung

$$\frac{RG_{\text{photo}}}{RG_{\text{dunkel}}} \approx \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}} \frac{[ADD_{\text{cis}}]}{[ADD_{\text{trans}}] + [ADD_{\text{cis}}]}$$

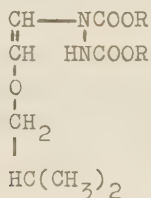
erwarten, die nach Einsetzen der Zahlenwerte ca. 7 sein könnte. Da eine Beschleunigung um den Faktor 3 beobachtet wird, kann auch in diesem Fall die Lichtwirkung mit der photochemischen Bildung von cis-ADD und einer nachfolgenden schnellen Dunkelreaktion von cis-ADD mit Vinyläther erklärt werden.

E.2 Reaktionen von ADD mit Isobutylvinyläther, Aceton-enol-Acetat und Vinylacetat

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß Inden und Vinyläthyläther mit ADD zum Diazacyclobutansystem reagieren. Um festzustellen, ob dieses Additionsprinzip weitergehende Gültigkeit besitzt, sind auch Isobutylvinyläther, Aceton-enol-Acetat und Vinylacetat in die Untersuchungen einbezogen worden.

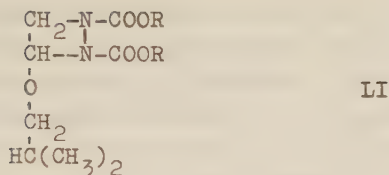
E.2.1 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Isobutylvinyläther (IBuVÄ)

Dieses Addukt ließ sich auf sehr einfache Weise erhalten, indem eine Mischung von ADD in überschüssigem IBuVÄ drei Tage bei Raumtemperatur belassen wurde. Diese Darstellungsweise, wie sie im Prinzip hier beschrieben ist, diente schon vor einigen Jahren B. OLSEN ²⁾ zur Darstellung derselben Verbindung, von der er annahm, daß sie einheitlich sei und die Strukturformel (L) habe.



L

OLSEN schloß, daß die Reaktion von ADD mit IBuVÄ nach der Art einer substituierenden Addition ablaufen würde, wie sie von W. VOGT ³⁾ für die Reaktion von Maleinsäure-dimethylester mit Vinyläthyläther formuliert wurde. Unsere Untersuchungen ergaben jedoch, daß das 1:1-Addukt von ADD an IBuVÄ ein Gemisch darstellt, in welchem mit Sicherheit nur das Vierring-Addukt (LI) NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.



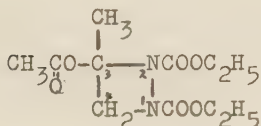
Es liegen zwar Anzeichen vor, daß das von OLSEN ²⁾ angenommene offenkettige Produkt L ~20 % des Reaktionsgemisches ausmacht, die Struktur dieser 20 % ließ sich jedoch nicht eindeutig bestimmen. Ein Blindversuch zeigte, daß längeres Erhitzen von LI auf 150°C zu einer sehr starken NH-Bande im IR führt; man kann daher annehmen, daß L bei den hohen Temperaturen der Vakuumdestillation unter Ringöffnung aus LI entstanden ist.

E.2.2 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Aceton-enol-Acetat

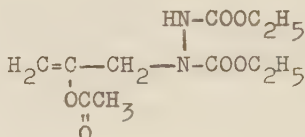
Wesentlich einfacher gegenüber dem vorangegangenen Versuch ließen sich die Verhältnisse NMR-spektroskopisch deuten, wie sie sich bei der Umsetzung von ADD und Aceton-enol-Acetat ergaben. Hier konnte eindeutig das Vorliegen eines Produktes mit Diazacyclobutanstruktur (LII) und eines solchen von offenkettigem Bau (LIII) nachgewiesen werden. Die Verbindung LII war mit ca. 33 % und die Substanz LIII mit 66 % vorhanden. Gegenüber den bisher beschriebenen Umsetzungen des Azodicarbonesters vollzog sich die Umsetzung mit Aceton-enol-Acetat nicht mit derselben Leichtigkeit. Das Reaktionsgemisch mußte mehrere Tage unter Rückfluß gekocht werden.

Die Identifikation der beiden Reaktionsprodukte erfolgte im Einzelnen durch UV-, IR- und NMR-Spektroskopie. Im UV-Spektrum war bei 36500/cm ein Maximum erkennbar. Dem IR-Spektrum konnten als charakteristische Banden eine NH-Valenzschwingung bei 3300/cm und C=O (Ester)-Schwingungen bei 1725/cm bzw. 1760/cm entnommen werden. Neben den für beide Produkte gemeinsamen Protonen der Ester-

Gruppen und der den Carbonylgruppen benachbarten Methylgruppen sind für das Produkt mit Diazacyclobutan-Struktur LII folgende Signale ermittelt worden: Für die Methylgruppe in 3-Stellung des Diazacyclobutanringes ein Singulett bei 7,82 τ und für die Methylengruppe des Ringsystems



LII

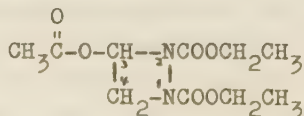


LIII

ein Singulett bei 5,87 τ , welches jedoch im Quadruplett der Estermethylengruppen untergeht. Für die offenkettige Verbindung LIII waren folgende strukturspezifische Signale erkennbar: Ein Singulett bei 5,10 τ für die Vinylprotonen; ein weiteres Singulett bei 5,87 τ für die dem Stickstoff benachbarte Methylengruppe, welches sich jedoch im Verband der Quadrupletts der Ester-Methylengruppen befand. Das NH-Proton lieferte ein Singulett bei 2,77 τ .

E.2.3 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Vinylacetat

Ebenso wie im Falle des Aceton-enol-Acetats führte die Umsetzung des Vinylacetats mit ADD erst nach Kochen unter Rückfluß zu einer brauchbaren Umsetzung. Genauso wie dort trat auch hier ein 1:1-Addukt auf, welches jedoch völlig einheitlich war und eine Diazacyclobutan-Struktur (LIV) aufwies. Dies ließ sich durch das NMR-Spektrum klar belegen, welches bei 7,90 τ ein Singulett für



LIV

die der Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe aufwies. Für die Existenz des Ringsystems sprach ein Quartett mit Triplettcharakter bei 3,50 τ (CH-Proton in 3-Stellung) und ein Quartett bei 6,25 τ , welches der Methylgruppe zukommt. Die Kopplungskonstanten betrugen: $J_{ab} = 13,5$ Hz; $J_{ax} = 2,5$ Hz; $J_{bx} = 3,0$ Hz. Das Vorhandensein des Diazacyclobutan-Systems erfuhr durch das IR-Spektrum eine indirekte Stütze, da keinerlei NH-Absorption zu erkennen war.

Das Vierringaddukt aus Vinylacetat und ADD nahm bei der katalytischen Hydrierung unter Normaldruck kein H_2 auf. Dieser Befund läßt sich verstehen, da derartige hydrierende Spaltungen eine Mindestelektronendichte an dem betroffenen tert.C voraussetzen. Die chemischen Verschiebungen der H an dem tert.C (das bei der hydrierenden Spaltung H anlagert) verschiedener Diazacyclobutanderivate erlauben eine Abschätzung der Elektronendichten:

	chem. Verschiebung	rel. Elektronendichte
Vinyläther-ADD	4,82	↑
Inden-ADD	4,78	
Vinylacetat-ADD	3,50	

Die im Vergleich zu den hydrierbaren Diazacyclobutanderivaten geringere Abschirmung von C-H im Falle des Addukts aus ADD und Vinylacetat ist eine Folge der geringeren Elektronendichte an diesem C-Atom.

E.3 Literatur zu E

- 1) Th. Noble, Dissertation Universität Köln 1947
- 2) B. Olsen, Dissertation Universität Köln 1951
- 3) W. Vogt, vergl. 2)

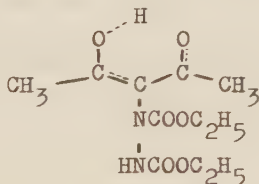
F. Anhang: Orientierende Untersuchungen

Um zu prüfen, wie weit sich das Prinzip der Diaza-cyclobutanbildung durch Umsetzung von ADD mit Olefinen anwenden läßt, wurden einige weitere ungesättigte Systeme auf ihre Reaktion mit ADD geprüft, und einige ältere Reaktionen der Literatur wurden wiederholt, um mit modernen physikalischen Mitteln zu prüfen, ob die angegebenen Strukturen aufrecht erhalten werden können, oder durch Vierringstrukturen zu ersetzen sind. Außerdem wurde die Reaktion von Azodicarbonsäure-N-phenylimid mit Inden studiert.

F.1 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und Acetylaceton ³⁾

Beim Zusammenbringen von ADD und Acetylaceton setzt eine Reaktion langsam ein. Ist die Umsetzung beendet, so scheiden sich beim Zugabe von Petroläther und Abkühlen farblose, nadelförmige Kristalle (Schmp. 123°) ab. Ausbeute: ca. 40 % d.Th.

Nach der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung stellen diese Kristalle ein 1:1-Addukt von ADD an Acetylaceton dar. Das IR-Spektrum zeigt -OH, NH- und -COOR als funktionelle Gruppen. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 36.400/cm. Die Aufnahme des NMR-Spektrums stützt die in der Literatur ³⁾ angegebene Struktur (LV). LV entsteht durch direkte Anlagerung von ADD an Acetylaceton.



LV

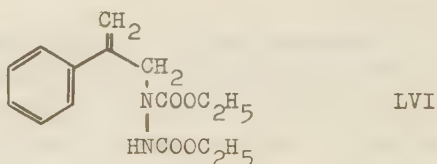
F.2 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methylstyrol

α -Methylstyrol addiert schon bei Raumtemperatur im Dunkeln ADD. Nach Verjagen des überschüssigen α -Methylstyrols und Umkristallisieren werden weiße Kristalle vom Schmp. 46-48°C erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ.

Nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung stellten diese Kristalle ein 1:1-Addukt von ADD an α -Methylstyrol dar, das schon von DIELS und ALDER⁴⁾ beobachtet wurde. Die Bestimmung des akt.H weist 1 akt.H/Mol auf.

1:1-Addukt zeigt nach dem UV-Spektrum ein intaktes α -Methylstyrol-System und mit demjenigen des α -Methylstyrol einen gut übereinstimmenden molaren Extinktionskoeffizienten. Die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren zeigt eine NH-Bindung.

Für dieses Addukt haben K.ALDER, F.PASCHER und A.SCHMITZ⁵⁾ folgende Struktur (LVI) bewiesen.

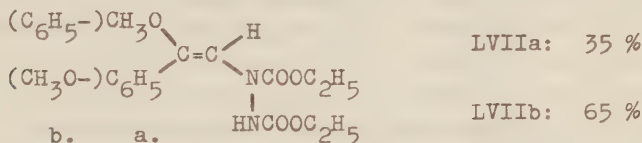


LVI wird auch durch das NMR-Spektrum gestützt. Das NMR-Spektrum enthält zwei Singuletts für 2 olefinische H, ein Singulett für 2 H am stickstoffs substituierten C und ein Singulett für 1 H am Stickstoff. Ob LVI durch direkte Substitution oder unter obligatorischer Doppelbindungsverschiebung entsteht, läßt sich zunächst nicht entscheiden.

F.3 Darstellung und physikalische Untersuchung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methoxystyrol

Mischt man 31,82 g α -Methoxystyrol mit 5,53 g ADD, so entfärbt sich die Orange gefärbte Lösung bei Raumtemperatur glatt. Nach Verjagen des überschüssigen α -Methoxystyrol im ÖPV bei 50°C blieben 9,86 g eines hell gelben zähen Öls, das man durch Destillation reinigen kann. (Ausbeute an Destillat: ca. 53 % d.Th.)

Nach Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung stellte dieses Öl ein 1:1-Addukt von ADD an α -Methoxystyrol dar, das bereits von ALDER und NIKLAS ⁶⁾ untersucht wurde. Nach dem IR-Spektrum lassen sich in diesem Addukt NH und COOR als funktionelle Gruppen nachweisen. Das UV-Spektrum zeigte ein Maximum bei 38 500/cm. Mit Hilfe des NMR-Spektrums läßt sich zeigen, daß hier eine Substitution an der Doppelbindung stattgefunden hat.



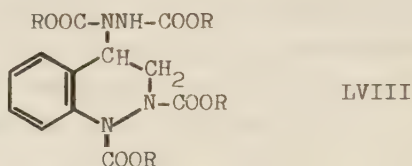
Nach dem NMR-Spektrum liegt ein Gemisch der Stereoisomeren (LVIIa) und (LVIIb) vor. LVII entspricht der von ALDER vorgeschlagenen Struktur. Wir konnten aber nicht das von ALDER beschriebene zweite Addukt (zwei Moleküle ADD auf ein Molekül α -Methoxystyrol) finden.

F.4 Umsetzung von ADD mit Styrol

ADD addiert sich an Styrol im Verlauf von einigen Tagen zu einem 2:1-Addukt vom Schmp. 132-133°. Das IR-Spektrum zeigt sehr breite Banden im NH- und C=O-Bereich. Das NMR-Spektrum weist 4 aromatische Protonen im Bereich 2,3-3,1 τ aus. Schwache Signalgruppen (die Qualität des NMR-Spektrums in CDCl_3 ist wegen der Schwerlöslichkeit des Addukts sehr schlecht) zwischen 3,7 und 5,5 τ

entsprechen 2 Protonen, ein Multiplett bei $5,82\tau$ entspricht 4 $O-CH_2$ und einem weiteren Proton, ein Multiplett bei $8,75\tau$ entspricht 4 CH_3 -Gruppen aus OCH_2CH_3 . NH wird nicht gefunden und liegt möglicherweise außerhalb des Meßbereichs.

Diese Befunde sind in Einklang mit der von K. ALDER⁶⁾ vorgeschlagenen Struktur LVIII:



F.5 Umsetzung von ADD mit Acenaphtylen

8,0 g ADD wurden mit 59,8 g Acenaphtylen in 120 ml Benzol bei Raumtemperatur stehen gelassen. Da das Gemisch im Verlauf von 10 Tagen nicht reagierte, haben wir es mit einer Xenon-Hochdrucklampe (Kinoprojektor FH-X-66) bestrahlt. Die Lösung wurde trüb: es wurde abgesaugt und weiße Kristalle vom Schmp. $234-235^{\circ}C$ erhalten, in denen Stickstoff nicht nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat wird weiter belichtet, dabei fallen mehr Kristalle aus, die auch bei $234-235^{\circ}C$ schmelzen. Demnach erweist sich ADD gegenüber Acenaphtylen als reaktionsträge, dimeres Acenaphtylen entsteht.

F.6 Umsetzung von ADD mit Thiophen

7,10 g ADD (0,0408 Mol) und 56,94 g Thiophen (0,677 Mol) wurden vereinigt, mit Xenon-Hochdrucklampe (Kinoprojektor FH-X-66) 46 Std. bestrahlt. Der Farbton der Lösung ist nach der Bestrahlung nicht verändert. ADD reagiert mit Thiophen nicht.

F.7 Umsetzung von ADD mit Äthylvinylketon

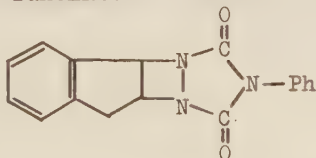
Frisch destilliertes Äthylvinylketon wurde mit ADD umgesetzt (bei Raumtemperatur im Dunkeln 18 Tage belassen). Die Lösung bleibt orange. Nach dem Auswaschen des ADD durch Petroläther blieben weiße Polymere, deren Mol.-Gew. über 1000 beträgt.

F.8 Umsetzung von ADD mit Maleinsäuredimethylester

1,24 g ADD (7,14 mMol) und 9,55 g Maleinsäuredimethylester (0,0663 Mol) wurden zusammen vereinigt, sofort ein UV-Spektrum aufgenommen. Die Lösung wurde dann in zwei geteilt, der eine wurde im Dunkeln aufbewahrt und der andere mit Xenon-Hochdrucklampe (Kinoprojektor) 71 Stdn. bestrahlt. Die erneute Aufnahme der Spektren beider Proben (dunkel und belichtet) zeigten keinen Unterschied gegenüber dem Ausgangsmaterial. ADD reagiert mit Maleinsäuredimethylester nicht.

F.9 Umsetzung des Azodicarbonsäure-N-phenylimid mit Inden

Azodicarbonsäure-N-phenylimid (ADNP), dessen Reaktionsfreudigkeit kürzlich eingehend untersucht worden ist ^{1, 2)}, setzt sich bei Raumtemperatur schnell mit Inden um. aus dem Reaktionsgemisch ließ sich ein 1:1-Addukt der Zusammensetzung Inden-ADNP + 1/2 Benzol isolieren (Schmp. 156/158°), dem nach dem NMR-Spektrum die nachstehende Struktur (LIX) zukommt.



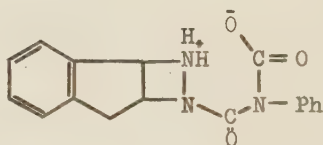
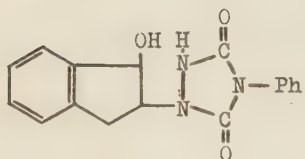
LIX

Das NMR-Spektrum zeigt neben einem Multipllett der aromatischen Protonen 1 Dublett bei 4,07 τ (1 Proton), ein schlecht aufgelöstes Oktett bei 4,63 τ (1 Proton) und ein Oktett bei 6,45 τ (2 Protonen). Für die Kopplungskonstanten wurde er-

mittelt: $J_{ab} = 18,5 \text{ Hz}$, $J_{ax} = 1 \text{ Hz}$, $J_{bx} = 7 \text{ Hz}$ und $J_{xy} = 5 \text{ Hz}$.

Wie man sieht, entspricht J_{xy} genau der analogen J im Addukt aus ADD und Inden.

Aus einem anderen Ansatz, der in Aceton bei -70° durchgeführt wurde, konnte ein anderes Produkt (Schmp. $196-200^{\circ}$) isoliert werden, das nach Umlösen aus Aceton/Petroläther die Zusammensetzung Inden-ADNP + H_2O hatte. Das IR-Spektrum zeigt relativ breite Banden, die eine sichere Unterscheidung zwischen den möglichen Strukturen nicht gestatten. Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Produkts konnte kein brauchbares NMR-Spektrum aufgenommen werden.



Weitere Untersuchungen dieser Umsetzung erscheinen reizvoll, denn wenn sich saubere Bedingungen für die Vier-ringbildung ausarbeiten lassen, dann sollte das Studium der Lichtwirkung unter relativ einfachen Bedingungen möglich sein. Mit ADNP liegt eine einheitliche cis-Azodicarbonyl-Verbindung vor, die nicht ohne Ringöffnung in eine trans-Verbindung übergehen kann. Licht sollte also die Addition von ADNP an Inden nur beschleunigen, wenn ADNP mit Inden reagieren kann. Andernfalls sollte Licht diese Reaktion nicht beeinflussen.

F.10 Literatur zu F

- 1) R.C.Cookson, S.S.H.Gilani u. I.D.R.Stevens, Tetrahedron Letters 14, 615 (1962)
- 2) J.Sauer, München, unveröffentlichte Untersuchungen
Herrn Dr. J.Sauer möchten wir für die Überlassung von
Azodicarbonsäure-N-phenylimid nebst UV-Daten herzlich
danken.
- 3) O.Diels, Liebigs Ann.Chem. 429, 1 (1922)
- 4) O.Diels u. K.Alder, Liebigs Ann.Chem.450, 237 (1926)
- 5) K.Alder, F.Pascher u.A.Schmitz, Ber.dtsch.chem.Ges.76,
27 (1942)
- 6) K.Alder u.H.Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 97 (1954)

G. Zusammenfassung der Ergebnisse

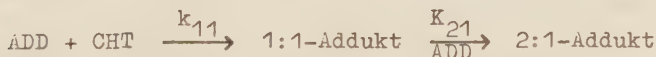
- 1) Beim Belichten von trans-ADD im Wellenbereich von 300 bis 400 nm bildete sich ein photostationäres Gleichgewichtsgemisch aus trans-ADD und einer Spezies, die aufgrund ihrer physikalischen und kinetischen Daten als cis-Azodicarbonester angesehen werden mußte. Eine Reinisolierung der cis-Verbindung war jedoch nicht möglich; die Ermittlung ihrer physikalischen Daten mußte auf indirektem Wege erfolgen. Durch Kompensation ließen sich so die UV- und IR-Spektren bestimmen, das NMR-Spektrum hob sich selbst im Gemisch mit der trans-Verbindung eindeutig ab.

Das Dipolmoment des photostationären Gleichgewichtsgemisches wurde experimentell ermittelt und daraus das Dipolmoment für cis-ADD abgeschätzt.

Für die thermische Isomerisierung cis-ADD $\rightarrow$ trans-ADD wurden die folgenden kinetischen Parameter bestimmt: Reaktionskonstante, Aktivierungsenergie, Aktionskonstante, Aktivierungsentropie und der Einfluß von Katalysator und Licht.

- 2) Für das aus ADD und Cycloheptatrien thermisch und photochemisch entstehende 1:1-Addukt wurde durch physikalische und chemische Untersuchungen die Konstitution eines Cycloheptatrienylhydrazin-dicarbonsäure-diäthylesters sichergestellt.

a) Das zum Teil mit Hilfe eines Analog-Rechners durchgeführte Studium der Kinetik der thermischen Reaktionsfolge



ergab, daß zwei hintereinander geschaltete Reaktionen 2. Ordnung vorliegen; k_{11} und k_{21} wurden experimentell bestimmt.

- b) Die Größen k_{11} , E_A , A und ΔS sind in Lösungsmitteln verschiedener Polarität ermittelt worden und zeigen keine merkliche Lösungsmittelabhängigkeit. Aus dem außerordentlich niedrigen A -Faktor, sowie aus dem geringen Einfluß der Lösungsmittelpolarität und einer Reihe von Zusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit muß man eine Mehrzentrenreaktion für die thermische Addition von ADD an CHT zum 1:1-Addukt folgern.
- c) Durch Verwendung von 7-Deuterio-CHT wurden diese Vorstellungen bestätigt. Aus der Deuteriumverteilung im 1:1-Addukt folgt, daß ein sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen wird.
- d) Der Ablauf der Photoreaktion von ADD und Cycloheptatrien (Quantenausbeute $\sim 2 \cdot 10^{-2}$) wurde durch Vergleich der thermischen Reaktionen von trans- und cis-ADD geklärt. Dabei ergab sich, daß im photochemischen Prozess angeregter ADD (ADD*) mit CHT reagiert. Die Folgerungen aus diesem Befund sind experimentell geprüft und eingehend diskutiert worden.
- 3) In 7-Stellung substituierte Cycloheptatriene zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Natur der Substituenten (CH_3 , C_6H_5 , COOC_2H_5 , CN) : substituierende Addition, 1.4-Addition und Umlagerungen wurden beobachtet. Die Befunde lassen sich mit sterischer Abschirmung von $\text{C}_7\text{-H}$ durch den Substituenten sowie durch 1.5-Wasserstoffverschiebung erklären.
- 1,4-Diphenylcyclopentadien reagiert mit ADD unter substituierender Addition, wahrscheinlich nach einem Radikalkettenmechanismus.
- 4) Die Untersuchung der Umsetzung von Inden mit ADD führte zu der für ADD prinzipiell neuen 1.2(N,N')-1,2(C,C')-Cycloaddition unter Bildung von Diazacyclobutan-derivaten. Die Diazacyclobutanstruktur für das 1:1-Addukt aus Inden und ADD wurde durch eine Reihe chemischer Um-

wandlungen und durch IR- und NMR-spektroskopische Studien sichergestellt. Auf physikalischem Wege war es auch möglich, eine denkbare 1.4(N,O)-Addition des ADD an Inden auszuschließen.

Die Reaktion von Inden mit ADD läßt sich photochemisch etwa hundertfach beschleunigen. Es ließ sich zeigen, daß die Wirkung des Lichts in der Bildung von cis-ADD besteht, der thermisch 2500 mal schneller als trans-ADD mit Inden reagiert. Die photochemische Darstellungsweise ist präparativ von beachtlichem Vorteil.

- 5) Weitere Diazacyclobutanderivate ließen sich durch Umsetzung von ADD mit Vinylverbindungen wie Äthylvinyläther, Isobutyl-vinyläther, Vinylacetat und Acetonenolacetat erhalten. Die im Fall des Äthylvinyläthers eingehend studierte beschleunigende Wirkung des Lichts auf die Adduktbildung besteht - analog zur Situation im System Inden/ADD - in der photochemischen Bildung von cis-ADD, der thermisch ca. 175 mal schneller als trans-ADD mit Äthylvinyläther reagiert.

Experimenteller Teil
=====

Vorbemerkungen

1. Zur Beschreibung der Versuche wurde die Gliederung des theoretischen Teils beibehalten.
2. Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztischmikroskop (Proben zwischen Deckgläsern) gemessen.
3. Elementaranalysen führten die Mikroanalytischen Laboratorien A. BERNHARDT in Mülheim/Ruhr und M. BELLER in Göttingen durch.
4. IR-Spektren wurden mit dem Beckman-Infrarotspektrographen IR-4 und einem automatisch registrierenden IR-Spektralphotometer aufgenommen, das in Zusammenarbeit von Herrn Dr. PFUNDT und Ing. BRÜCKL entwickelt wurde. UV-Spektren wurden mit dem Beckman-UV-Spektrographen DK 2 und dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ-II aufgenommen. Die Temperierung der Meßproben bei kinetischen Messungen erfolgte in einer Hellma-Temperierküvette mit Wasser, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wurde. NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 NMR-Spektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Spektren sind jeweils mit Nummern versehen, welche der Nummerierung unserer Institutskartei entspricht. Spektren, die im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung aufgenommen wurden, sind zusätzlich mit einem Stern bezeichnet. Die Nummer dieser Spektren entsprechen denjenigen der Stammkartei des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung.
5. Die Belichtungen für die Photoreaktionen erfolgten in einem Temperierbad mit dem gefilterten Licht einer Xenonhochdrucklampe (Osram XBO 2001 im Kinoprojektor FH-X-66 für Kaltlichtprojektor).
6. Der EPR-spektroskopische Nachweis von radikalischen Zwischenstoffen erfolgte im EPR-Spektrometer Varian 4500 (100 KHz-Modulation).

7. Dipolmomente wurden mit dem Dipolmeter Type DMO 1, Meßzelle DFL, Nr. 130 der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb., bestimmt.

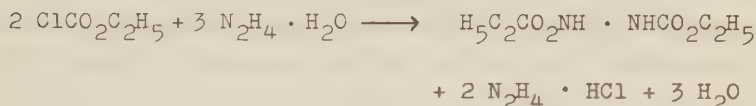
A. Photochemische Bildung und Eigenschaften des cis-Azo-dicarbonsäurediäthylesters (ADD)

A.O Darstellung des ADD

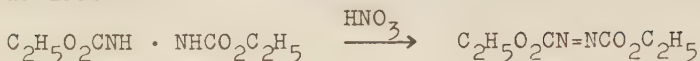
Die Darstellung des ADD erfolgte in Anlehnung an die Literatur ¹⁾ durch Oxydation des Hydrazodicarbonsäurediäthylesters mit HNO₃; letzterer wurde durch Umsetzung des Chlorameisensäureäthylesters mit Hydrazinhydrat gewonnen.

Hydrazodicarbonsäurediäthylester

Versuch K 3:



Chlorameisensäureäthylester und Hydrazinhydrat wirken sehr energisch aufeinander ein. Die Reaktion wurde daher in alkoholischer Lösung ausgeführt. In einen mit Eis gekühlten 3 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wurden 413 g Chlorameisensäureäthylester (3,8 Mol) in 900 ml Äthanol gegeben. Zu dieser Lösung wurden 354 g 80 %iges Hydrazinhydrat (8,8 Mol) in 720 ml Äthanol unter Rührung in 40 Min. hinzugefügt. Die Temperatur wurde unterhalb von 40°C gehalten. Nach Abkühlung auf 0°C fällt eine weiße Kristallmasse aus. Die Kristalle (Hydrazodicarbonsäurediäthylester) wurden abgesaugt, das Filtrat wurde auf die Hälfte des Gesamtvolumens im Wasserstrahlvakuum konzentriert und in Eiswasser gegossen. Dabei schieden sich weitere Kristalle ab, die bis zur Chlorfreiheit mit Eiswasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 200 - 205 g (60 % d.Th.), Schmp. 133°C.

AzodicarbonsäurediäthylesterVersuch K 6:

In einem Dreihalskolben von 500 ml Inhalt, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen war, wurden 60 g Hydrazodicarbonsäurediäthylester (0,34 Mol) mit 60 ml conc. Salpetersäure (1,4 Mol; D = 1,4) versetzt. Der Kolben wurde mit Eiswasser gekühlt. Unter Rührung wurden 120 ml rauchende Salpetersäure (D = 1,51) in 7 Min. so hinzugefügt, daß die Temperatur nicht über 20°C stieg. Zum Ende der Reaktion fiel die Temperatur; Stickoxyde wurden mit Argon vertrieben, und das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen. Allmählich schied sich ein rotes Öl ab. Es wurde in 400 ml Äther unter Eiskühlung aufgenommen und die Lösung bei ca. 0°C mit Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und über CaCl_2 und Na_2CO_3 getrocknet ⁺⁾ . Die Lösung wurde von Äther befreit, als Rückstand verblieb Azoester. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 35 - 40 g (60-67 % d.Th.). Zur Reinigung wurde der Azoester im Vakuum destilliert.

Kp_{0,6}: 71-73°; d₄²⁰: 1,111; n_D²⁰: 1,4197

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (174,1)

Ber. C 41,37 H 5,79 N 16,09

Gef. 41,42 5,73 16,25

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 167,5

A.1 UV-Spektrum des cis-ADD

Versuch K 874, 880: Um das UV-Spektrum des cis-ADD zu ermitteln, wurde zuerst der Gehalt einer Lösung an cis-ADD

+) Es erwies sich als günstiger für die Ausbeute, zuerst das saure Reaktionsgemisch zu extrahieren und den Extrakt zu neutralisieren, als zuerst zu neutralisieren und dann zu extrahieren.

bestimmt. In 20 ml Benzol wurden 100,0 mg trans-ADD (0,0287 Mol/l) gelöst. Von dieser Lösung (Standard-Lösung) wurden 2 ml in eine Quarzküvette gegeben und im Aquarium durch ein Brephosschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) 40 Min. bestrahlt.

Die bestrahlte Lösung wurde mit Benzol 1:1 verdünnt und das Spektrum aufgenommen. Durch spektralphotometrisch verfolgte Titration des cis-ADD mit Cyclopentadien wurde der Gehalt von cis-ADD in der belichteten Lösung bestimmt. Um das Absorptionsmaximum der cis-Form zu ermitteln, wurde eine Lösung von 70,2 mg trans-ADD in 20 ml Benzol (0,02015 Mol/l = Referenzlösung), deren Gehalt an trans-ADD demjenigen in der belichteten Standardlösung entsprach, hergestellt. Die Differenzen zwischen den Extinktionen der belichteten Standardlösung und dieser Referenzlösung bei verschiedenen Wellenlängen wurden bestimmt. Die Meßwerte sind in den folgenden Tabellen 30 und 31 zusammengefaßt.

Tabelle 30: Bestimmung des cis-ADD-Gehalts (s.nächste Seite)

Tabelle 31: Absorptionsspektrum des cis-ADD

W.Z. 10^3 cm^{-1}	Ext.	Bemerkungen
22,0	0,593	Lsg. wurde 1:1 mit Benzol verdünnt
22,2	0,620	
22,4	0,633	$\epsilon_{\text{max}} = 149$
22,5	0,638	
22,6	0,638	
22,7	0,638	
22,8	0,635	
23,0	0,621	
23,2	0,598	
23,4	0,598	

Tabelle 30: Bestimmung des cis-ADD-Gehalts

Standard-Lösung: 100 mg ADD in 20 ml Benzol (0,0287 Mol/l)

Versuch Nr.	Min. be- strahlt	Verdü- nung mit C_6H_6	E_0 max 25000/cm	E_1 max 23500/cm	E_2 max 25000/cm 1 Min.nach CPD-Zugabe	E_3 25000/cm 2 Min.nach CPD-Zugabe	E_{trans} $= 2E_2 - E_3$ (vor CPD- Zugabe)	% trans $= \frac{E_{trans}}{E_0} \cdot 100$ (vor CPD- Zugabe)	% cis $= 100$ - % trans
K 874-St	0	1:1	0,690	-					
K 974-1	40	1:1	-	0,950	0,480	0,465	0,496	71,8	28,2
K 874-2	40	1:1	-	0,975	0,470	0,452	0,488	70,8	29,2
K 874-3	40	1:1	-	0,945	0,460	0,450	0,470	68,1	31,9

Mittelwert: 29,8

Im photostationären Gleichgewicht liegen 29,8 % der cis-Form vor.

A.2 IR-Spektrum des cis-ADD

Versuch K 865-3,864: 2 ml einer Lösung von trans-ADD in CCl_4 wurden in einer Quarzküvette durch ein Brephos-schwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) im Aquarium bestrahlt. Die bestrahlte Lösung wurde mit CCl_4 verdünnt, die Extinktion bei 25000/cm gemessen und mit CPD spektralphotometrisch der Gehalt von cis-ADD bestimmt. In dieser Lösung wurde nach Kompensation mit einer Lösung von trans-ADD in CCl_4 (die Konzentration an trans-ADD entspricht der in der Meßlösung) das IR-Spektrum des cis-ADD gemessen. Die Meßwerte sind unten zusammengefaßt:

Konz.von ADD (Mol/l)	Min. be- strahlt	Verdünnung mit CCl_4 nach Bestr.	% cis- ADD	IR-Spektrum in CCl_4	
				C=O/cm	C-O-C/cm
1,15	200	1 : 100	16,9	1745	1185
0,144	40	1 : 10	18,5	1755	1205

Mittelwert: 1750 1195

A.3 NMR-Spektrum des cis-ADD

Versuch K 873: 2 ml einer Lösung von 1,004 g ADD in 5 ml CCl_4 (1,15 Mol/l) in einer Quarzküvette wurden durch ein Brephos-schwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO 2001, $i = 60$ Amp.) im Aquarium 235 Min. bestrahlt. Der Gehalt an cis-ADD in der bestrahlten Lösung wurde wie üblich bestimmt und das NMR-Spektrum aufgenommen (16,8 % cis-ADD).

NMR-Spektrum Nr.1627

Die Signale der CH_3 -Protonen sind gegenüber denen der trans-Form um 0,03 ppm und die der CH_2 -Protonen um 0,08 ppm zu höheren Feldstärken verschoben.

A.4 Dipolmoment des cis-ADD

Es wurde das Dipolmeter Type DM 01, Meßzelle DFL, Nr.130 (Hersteller: Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.) bei 20°C benutzt.

Eichung des Dipolmeters

Meßwerte:

Eichflüssigkeit	ϵ_{20}	Skalenteile am Dipolmeter
Benzol	2,2825	2659,6
n-Dibutyläther	3,0830	3986,8

$$\frac{\Delta \epsilon}{\Delta \text{Skte.}} = \frac{0,8005}{1327,2}$$

A.4.1 Dipolmoment des trans-ADD

Versuch K 892: In der Tabelle sind die Versuchsbedingungen und -ergebnisse zusammengestellt.

Probe	$m_1(g)$	$m_2(g)$	W_2	Meßwert am Dipolmeter	ϵ_{12}	n_{12}	$(\epsilon_{12}-\epsilon_1)(n_{12}^2-n_1^2)$
				(20°C) (20°C)			
Lösungsmittel: Benzol				$\epsilon_1: 2,2825$	$n_1: 1,5011$		
A	43,3946	0,4008	$9,13 \cdot 10^{-3}$	2723,8	2,3213	1,5007	0,0388 -0,00120
B	42,1341	0,8071	$1,88 \cdot 10^{-2}$	2795,6	2,3641	1,5002	0,0816 -0,00270
C	43,5318	0,1252	$2,87 \cdot 10^{-3}$	2676,0	2,2924	1,5010	0,0099 -0,00030

1 = Benzol; 2 = ADD; W_2 = Gewichtsbruch m_2/m_1+m_2 ; n = Brechungsindex; ϵ = DK-Wert; $M_2 = 174,2$; $d_1 = 0,879 \text{ g/cm}^3$; $t = 20^\circ\text{C}$

Aus der Abb. 5.1: $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/W_2$ bzw. $(n_{12}^2-n_1^2)/W_2$

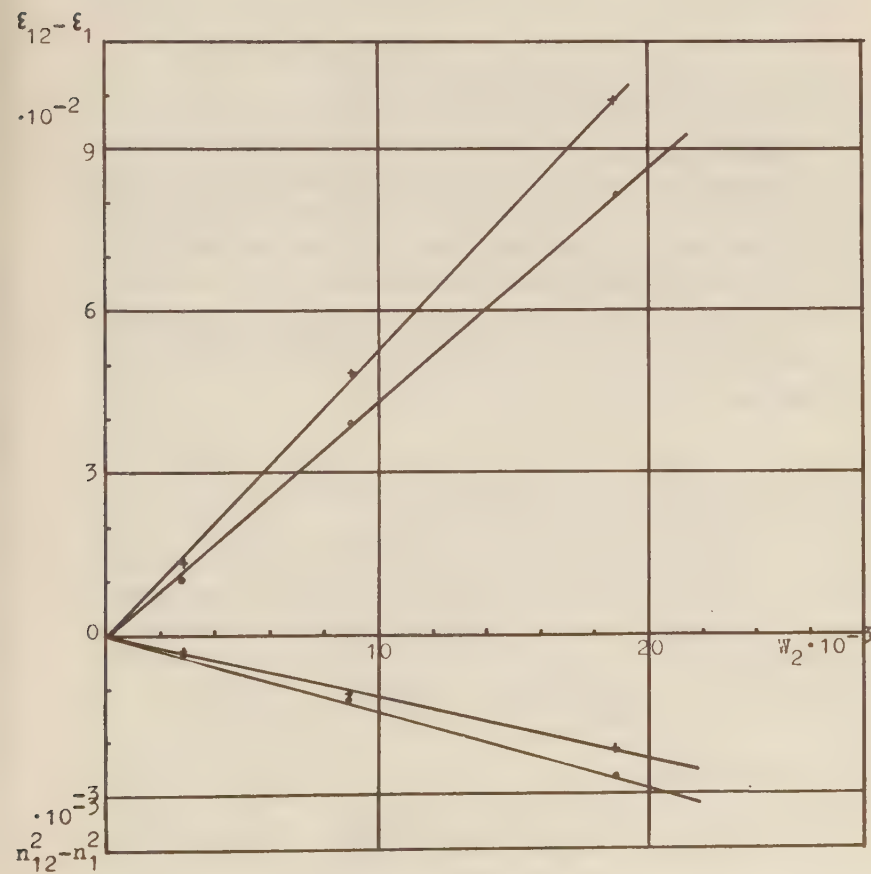
folgt $a_\epsilon = t_g a_\epsilon = 4,35$

$$a_n = t_g a_n = 1,425 \cdot 10^{-1}$$

Abb.5 : Auswertungsdiagramme zur Bestimmung des Grösse von a_f und a_n

o : (1)

+ : (2)



Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mu^2 &= \frac{27kt}{4\pi N} \cdot \frac{1}{d(\epsilon_{1+2})^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \cdot M_2 \\
 &= \frac{27 \cdot 1,381 \cdot 10^{-16} \cdot 293,2}{4 \cdot 3,1416 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{174,2}{0,879 (2,2825+2)^2} (4,35+0,1425) \\
 &= 7,00 \cdot 10^{-36} \\
 \mu &= 2,64 \cdot 10^{-18} \text{ dyn}^{1/2} \text{ cm}^2 \\
 &= 2,64 \text{ Debye}
 \end{aligned}$$

A.4.2 Dipolmoment des belichteten ADD

Versuch K 893: ADD-Lösung in Benzol wurde durch ein Brephoschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) bestrahlt. Der DK-Wert der belichteten Lösung wurde bestimmt, der Gehalt der Lösung an cis-ADD wurde wie üblich ermittelt.

Auf demselben Weg wie bei der vorigen Messung ergab sich Abb.5.2 ein Wert von $\mu = 2,89 \cdot 10^{-18} \text{ dyn}^{1/2} \text{ cm}^2 = 2,89 \text{ Debye}$.

A.4.3 Dipolmoment des cis-ADD

Aus den Versuchen K 892 und K 893 wurden die Dipolmomente von trans-ADD und belichteten ADD zu 2,64 Debye bzw. 2,89 Debye bestimmt. Nach der Definition der Molpolarisation:

$$P = \sum x_i p_i = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right)$$

folgt der Ausdruck

$$\mu^2 = x_{tr} \mu_{tr}^2 + x_{cis} \mu_{cis}^2 \quad (\text{Vergl. theoretischer Teil})$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$\begin{aligned}
 0,25\mu_{\text{cis}}^2 &= \mu^2 - 0,75\mu_{\text{tr}}^2 \\
 &= 8,80 \cdot 10^{-36} - 0,75 \cdot 7,00 \cdot 10^{-36} \\
 \mu_{\text{cis}}^2 &= 4 \cdot 3,55 \cdot 10^{-36} \\
 &= 14,2 \cdot 10^{-36} \\
 \mu_{\text{cis}} &= 3,77 \cdot 10^{-18} \text{ dyne}^{1/2} \text{ cm}^2 \\
 &= 3,77 \text{ Debye}
 \end{aligned}$$

A.5 Molekulargewichtsbestimmung des cis-ADD

Versuch K 862: In einer 0,04 molaren benzolischen Lösung wurde das Molgewicht des trans-ADD bestimmt. Diese Lösung wurde dann durch ein Brephoschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) bestrahlt, anschließend wurde das Molgewicht wiederum kryoskopisch bestimmt; wie üblich wurde mit CPD spektralphotometrisch der Gehalt an cis-ADD ermittelt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 32 zusammengefaßt.

Tabelle 32: Molekulargewichtsbestimmung des cis-ADD

Ver- such	mg ADD in 10 ml C_6H_6	Konz.von ADD(Mol/l)	Molgew. gef. (vor Bel.)	Min. bestr.	Molgew. gef. (nach Bel.)	% cis- ADD
1	73,71	0,0423	162	40	162	22,0
2	70,17	0,0403	173	40	173	14,7
3	73,36	0,0421	164	40	164	20,6
Mittelwert:					162	19,1

A.6 Umsetzung von ADD mit Cyclopentadien

A.6.1 Umsetzung ohne Belichtung

Versuch K 877: 2,500 g ADD ($1,436 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 100 ml Benzol wurden mit 5 ml Cyclopentadien vereinigt und bei Raumtemperatur im Dunkeln belassen. Nach Entfärbung der Lösung wurden Benzol und das überschüssige Cyclopentadien abdestilliert; als Rückstand blieben 3,315 g einer schwach gelben zähen Flüssigkeit (Ausbeute: 96,1 % d.Th.). Zur Reinigung wurde das Addukt im Ölpumpenvakuum destilliert.

Analyse: $C_{11}H_{16}O_4N_2$ (240,3)

Ber.: C 55,01 H 6,66 N 11,67

Gef.: 55,24 6,76 11,62

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 236

$n_D^{20} = 1,4850$

IR-Spektrum Nr. 14354

NMR-Spektrum Nr. 6234*

A.6.2 Umsetzung nach Belichtung

Versuch K 875: 2,500 g ADD ($1,436 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 100 ml Benzol wurden zuerst durch ein Brephosschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) 28 Stunden bestrahlt. In 4 ml der bestrahlten Lösung wurde mit Cyclopentadien spektralphotometrisch der cis-ADD-Gehalt bestimmt (21,2 % cis-Form, UV-Spektrum Nr. 8081); dem Rest wurden anschließend 5 ml Cyclopentadien zugesetzt. Nach Verjagen des überschüssigen Cyclopentadiens im Vakuum verbleiben 3,25 g einer schwach gelben, zähen Flüssigkeit (Ausbeute: 98,2 % d.Th.). Zur Reinigung wurde das Addukt im Ölpumpenvakuum destilliert.

Analyse: $C_{11}H_{16}O_4N_2$ (240,3)

Ber.: C 55,01 H 6,66 N 11,67

Gef.: 55,39 6,75 11,28

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 237

n_D^{20} : 1,4849

IR-Spektrum Nr. 14368

NMR-Spektrum Nr. 6233*

Die Spektren sind identisch mit denen des Produkts von K 877.

A.7 Versuche zum EPR-spektröskopischen Nachweis von bi-radikalischen Zwischenstoffen bei der Photoisomerisierung des trans-ADD

Um zu prüfen, ob ADD-Biradikale aus angeregtem ADD bei der Photoisomerisierung auftreten, wurde eine Lösung von trans-ADD in Benzol mit dem EPR-Spektrometer Varian 4500 (100 KHz-Modulation) untersucht. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in der Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33:

Ver- such	ADD mg/10 ml C_6H_6	Konz. Mol/l	Signal	Bemerkungen
K 91 (5)	176,6	0,102	kein	Belichtet durch ein Brephosschwarz-Filter, Lampe SP-1000 W
K 94	25,82	0,0148	kein	Belichtet durch ein Brephosschwarz- und ein Wärmeschutzfilter, Lampe SP-1000 W
K 102(2)	30,19	1,74	kein	Belichtet durch ein Brephosschwarz-Filter, Lampe Osram XBO-2001 (i = 60 Amp.)

A.8 Spektralkinetische Verfolgung der cis-trans-Iso- merisierung von ADD

A.8.1 Bestimmung der Rückbildungsgeschwindigkeit von cis-ADD in trans-ADD bei verschiedenen Temperaturen

ADD in Benzol wurde zuerst mit dem Kinoprojektor FH-X-66, (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) durch ein Brephoschwarzfilter bestrahlt, dann bei 40°C bzw. 50°C in einer Temperierkuvette im Spektralphotometer belassen und die Abnahme der Extinktion bei $23500/\text{cm}$ mit der Zeit gemessen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgte nach folgender Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{E_o - \epsilon_{\text{tr}}^A}{E_t - \epsilon_{\text{tr}}^A}$$

wobei E_o : Extinktion zur Zeit 0

E_t : Extinktion zur Zeit t

ϵ_{tr} : Mol.-Extinktion des trans-ADD bei $23500/\text{cm}$

A : ADD Konzentration

Meßwerte:

Versuch K 895: 2 ml einer $0,01435$ -molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 40 Min. bestrahlt.

Extinktion bei $23500/\text{cm}$	T in Min.	Bemerkungen
0,880	0	$t=0=13$ Min. nach Belich-
0,840	45	tung
0,798	105	Temp.: 40°C
0,757	165	$\epsilon_{\text{tr}}^A = 0,480$
0,725	225	
0,696	285	

$$k_{40^{\circ}} = 3,59 \cdot 10^{-5} \pm 0,248 \cdot 10^{-5} \text{ Sek}^{-1}$$

Versuch K 904: 2 ml einer 0,01270-molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 60 Min. belichtet.

$$k_{40^{\circ}} = 3,69 \cdot 10^{-5} \pm 0,166 \cdot 10^{-5} \text{ Sek}^{-1}$$

Versuch K 903: 2 ml einer 0,01270-molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 95 Min. belichtet.

Extinktion bei 23500/cm	T in Min.	Bemerkungen
0,715	0	t=0= 9 Min. nach Belichtung
0,1613	60	Temp.: 50°C
0,578	90	$\epsilon_{tr:A} = 0,407$
0,528	150	
0,510	180	
0,495	210	

$$k_{50^{\circ}} = 1,051 \cdot 10^{-4} \pm 0,0458 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$$

Versuch K 896-3: 2 ml einer $1,435 \cdot 10^{-2}$ -molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 60 Min. belichtet.

$$k_{50^{\circ}} = 1,149 \cdot 10^{-4} \pm 0,0546 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$$

A.8.2. Der Einfluß von Dichloressigsäure und Licht auf die Rückbildung von cis-ADD in trans-ADD

A.8.2.1 Zusatz von Dichloressigsäure bei 40°

Meßwerte:

Versuch K 906 (1): 2 ml einer 0,0127-molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 60 Min. belichtet, dann wurde 1 Tropfen Dichloressigsäure (ca. 24 mg) dazugegeben.

Extinktion bei 23500/cm	T in Min.	Bemerkungen
0,761	0	t=0= 15 Min. nach dem Be-
0,704	50	lichten
0,650	110	$\epsilon_{tr} \cdot A = 0,425$
0,610	170	
0,576	230	
0,547	290	

$$k_{40^{\circ}} = 5,94 \cdot 10^{-5} \pm 0,162 \cdot 10^{-5} \text{ Sek}^{-1}$$

Versuch K 906 (2): Wiederholung von K 906 (1)

$$k_{40^{\circ}} = 5,77 \cdot 10^{-5} \pm 0,113 \cdot 10^{-5} \text{ Sek}^{-1}$$

A.8.2.2 Belichtung bei 40°

2 ml einer 0,0127-molaren Lösung von ADD in Benzol wurden 60 Min. durch ein Brephosschwarzfilter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, i = 60 Amp.) belichtet. Die belichtete Lösung wurde im Wasserbad eines Thermostaten auf 40°C temperiert, während sie mit dem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK125 W) weiterhin bestrahlt wurde. Die Abnahme der Extinktion bei 23500/cm wurde gemessen. Die Meßdaten sind unten angegeben.

Versuch	Extinktion bei $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	T in Min.	Bemerkungen
907 (1)	0,777	0	t=0= 20 Min. nach der Belichtung mit dem Kino- projektor
	0,528	170	(mit Hg-Brenner be- strahlt)
	$k = 1,205 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$		

907 (2)	0,782	0	t=0= 15 Min. nach der Be- lichtung mit dem Kinopro- jektor
	0,522	150	(mit Hg-Brenner bestrahlt)
	$k = 1,450 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$		

907 (3)	0,776	0	t=0= 10 Min. nach der Be- lichtung mit dem Kinopro- jektor
	0,535	195	(mit Hg-Brenner bestrahlt)
	$k = 1,118 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$		

A.8.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungs- entropie der Umlagerung von cis-ADD in trans-ADD

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist folgende Gleichung (3) anzuwenden:

$$(3) \quad E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Aus den Versuchen wurden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} T_1 &= 313^\circ\text{K} & k_1 &= 3,64 \cdot 10^{-5} \pm 0,207 \cdot 10^{-5} \text{ Sek}^{-1} \\ T_2 &= 323^\circ\text{K} & k_2 &= 1,100 \cdot 10^{-4} \pm 0,0502 \cdot 10^{-4} \text{ Sek}^{-1} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$E_A = \frac{1,987 \cdot 313 \cdot 323}{10} \ln \frac{1,100 \cdot 10^{-4}}{3,64 \cdot 10^{-5}}$$

$$= \underline{\underline{22,2 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}}}$$

Aus (3) folgt:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \left\{ \left(\frac{\Delta T}{T_1 \cdot T_2} \right)^2 \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{1}{k_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \pm 0,0673 \quad \text{und als Relativ-Fehler}$$

$$\Delta E_A = \pm 0,0673 \cdot 11,2 \cdot 10^3 = \pm \underline{\underline{1,495 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}}}$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsentropie ist folgende Gleichung (5) anzuwenden:

$$(5) \quad \Delta S = R_{\ln} \frac{Kh}{kT} + \frac{E_A}{T}$$

h : Planck'sche Konstante

k : Boltzmann'sche Konstante

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\Delta S = 1,987 \ln \frac{3,64 \cdot 10^{-5} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}}{1,3804 \cdot 10^{-16} \cdot 313} + \frac{22,2 \cdot 10^3}{313}$$

$$= \underline{\underline{-7,8 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}}}$$

Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich:

$$A = k_2 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man für 313°K

$$A = 3,64 \cdot 10^{-5} e^{\frac{22,2 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 313}}$$

$$= 1,15 \cdot 10^{11} \text{ Sek}^{-1}$$

und für 323°K

$$A = 1,100 \cdot 10^{-4} e^{\frac{22,3 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 323}}$$

$$= 1,24 \cdot 10^{11} \text{ Sek}^{-1}$$

$$\text{Mittelwert } A = \underline{\underline{1,20 \cdot 10^{11} \text{ Sek}^{-1}}}$$

Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich, daß der mittlere Fehler von k in A eingeht. Zur Bestimmung des $d(\log A)$ ist folgende Gleichung anzuwenden:

$$d(\log A) = 0,4343 \left(\frac{dk}{k} + \frac{dE_A}{R_T} \right)$$

In diese Gleichung werden die Werte für $dk \approx d\bar{k} = 0,355 \cdot 10^{-5}/\text{Sek}$, für $dE_A = 1,495 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}$, für $(\frac{1}{R}) = 1,830 \cdot 10^3 \text{ Sek}$ und für $(\frac{1}{T}) = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ eingesetzt und man erhält:

$$d(\log A) = 0,4343 (1,830 \cdot 10^4 \cdot 0,355 \cdot 10^{-5} + \frac{1,495 \cdot 10^3 \cdot 3,15 \cdot 10^{-3}}{1,987})$$

$$= \underline{1,057}$$

Danach kann ΔS um $2,303 \cdot 1,987 \cdot 1,057 = 4,83 \text{ (cal/Mol} \cdot \text{Grad)}$ schwanken:

$$\Delta S = \underline{\underline{-7,8 + 4,83 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}}}$$

Anhang:

Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von trans-ADD mit Cyclopentadien

Lösungen von ADD und CPD in Benzol wurden gemischt; die Mischung wurde während der Reaktion im Spektralphotometer belassen und in konstanten Zeitabständen die Extinktion bei 24400/cm gemessen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k = \frac{1}{tC} \ln \frac{[\text{ADD}]_0}{[\text{ADD}]_t} \quad C: \text{Konzentration von CPD}$$

Meßdaten: (Bei 20°C)

Versuch K 870: Einsatz: 5 ml einer 0,0287-molaren Lösung von ADD in Benzol + 5 ml einer 0,486-molaren Lösung von CPD in Benzol.

Extinktion bei 24400/cm	T in Min.
0,430	9
0,359	13
0,300	17
0,251	21
0,211	25

$$k_{20^\circ} = 3,08 \cdot 10^{-3} \pm 0,0152 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 871: Einsatz: 5 ml einer 0,0287-molaren Lösung von ADD in Benzol + 5 ml 0,486-molaren Lösung von CPD in Benzol.

$$k_{20^\circ} = 2,965 \cdot 10^{-3} \pm 0,220 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit Cyclopentadien

Um die Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD und CPD zu bestimmen, wurde zuerst der Gehalt von cis-ADD in der belichteten ADD-Lösung ermittelt. (s. Exp. A 2a, Versuch K 874, 880).

2 ml ADD-Standard-Lösung (0,0287 Mol/l) wurden 40 Min. mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) bestrahlt. Bei 20°C wurde die belichtete Lösung mit benzolischer CPD-Lösung (Konz.: ca. 0,3 Mol/l) 1 : 1 gemischt; nach Kompensation mit einer Referenz-Lösung, deren Gehalt an trans-ADD (0,0202 Mol/l) demjenigen in der belichteten Standard-Lösung entsprach und der ebenfalls CPD zugesetzt worden war, wurde die Abnahme der Extinktion bei 22700/cm gemessen. Die Bestimmung der Konstante k erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k = \frac{1}{tC} \ln \frac{[\text{cis-ADD}]_0}{[\text{cis-ADD}]} = \frac{1}{tC} \ln \frac{E_0}{E}$$

C = Konzentration an CPD

Es zeigte sich, daß bei 20°C bereits nach 90 sec. sämtliches cis-ADD mit CPD reagiert hatte; daraus ergibt sich eine Mindestgröße der Geschwindigkeitskonstante von

$$k = 1 \text{ l/Mol sec.}$$

B. Reaktion des Azodicarbonsäurediäthylesters (ADD) mit Cycloheptatrien (CHT)

B.1 Die Konstitution des 1:1-Adduktes aus ADD und CHT

B.1.1 Darstellung des 1:1-Adduktes aus ADD und CHT

Versuch K 17: 3,50 g ADD (0,02 Mol) und 7,40 g CHT (0,08 Mol) wurden vereinigt und im Dunkeln bei Raumtemperatur belassen. Das Gemisch entfärbte sich über Nacht. Nach Verjagen des überschüssigen CHT im Vakuum verblieb ein Öl, das durch Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 20°C 4,11 g (77 % d.Th.) weiße, blättrige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 62-64°C lieferte. Durch mehrmalige Wiederholung des UmlöSENS ließ sich der Schmelzpunkt auf 67,5-68°C verbessern.

Die Reaktion des ADD mit dem CHT erfolgte exotherm. Eine Mischung aus 1 ml ADD und 2 ml CHT zeigte eine Selbstwärmung von 19,5° auf 26,5°C.

Analyse: $C_{13}H_{18}N_2O_4$ (266,3)

Ber.:	C 58,61	H 6,81	N 10,52	1 akt.H/Mol = 0,38%
Gef.	58,69	6,92	10,38	0,45 % akt.H
	58,38	6,79	10,64	0,39

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 269

IR-Spektrum Nr. 6651

UV-Spektrum Nr. 2923

NMR-Spektrum Nr. 104

Versuch K 223: 0,71 g ADD ($4,08 \cdot 10^{-3}$ Mol) und 5,33 g CHT ($5,80 \cdot 10^{-2}$ Mol) wurden gemischt und im Dunkeln bei Raumtemperatur eine Woche belassen. Nach Abdestillieren des überschüssigen CHT blieben 1,13 g einer festen Substanz vom Schmelzpunkt 58-62° zurück, was auf einen quantitativen Umsatz hindeutet.

B.1.2 Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und CHTB.1.2.1 Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

Versuch K 596: 0,641 g 1:1-Addukt (0,0024 Mol) wurden mit 5 ml konz.HCl kurz aufgekocht, wobei alles in Lösung ging. Nach Abkühlen und Impfen mit einem Kristall Hydrazoester kristallisierten schöne Nadeln, die abfiltriert und mit 20 ml Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen waren es 0,212 g (50 % d.Th.) vom Schmelzpunkt 131-133°C. Der Mischschmelzpunkt mit Hydrazoester lag bei 131-132,5°C.

Von dem auf 25 ml aufgefüllten Filtrat wurde das UV-Spektrum aufgenommen; bei einer Verdünnung von 3 : 1000 lag das Maximum der Absorption bei 274 nm (36500/cm, $\log I_0/I = 0,865$), das Minimum bei 247 nm (40500/cm, $\log I_0/I = 0,120$).

Mit Hilfe des von E.v.E.DORRING ²⁾ angegebenen $\log \epsilon$ läßt sich die Konzentration an Tropylium-ion berechnen zu:

$$\frac{0,865}{4365} = 0,198 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l;}$$

in der Ausgangslösung waren demnach

$$0,198 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot 333 \cdot 0,025 \text{ l} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ Mol } C_7H_7^+ (= 69 \% \text{ d.Th.})$$

enthalten (berechnet aus dem Maximum). Die Berechnung aus dem Minimum ergibt:

$$\frac{0,120}{1150} = 0,104 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l;}$$

für die Ausgangslösung berechnet sich damit ein Gehalt von

$$0,104 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \cdot 333 \cdot 0,025 \text{ l} = 0,867 \cdot 10^{-3} \text{ Mol } C_7H_7^+ (= 36 \% \text{ d.Th.}).$$

Versuch K 223: 37,92 mg 1:1-Addukt ($1,42 \cdot 10^{-4}$ Mol) wurden mit 2 ml konz. HCl kurz aufgeköcht, wobei sich alles löste. Die Lösung wurde filtriert, mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und das UV-Spektrum aufgenommen. Bei einer Verdünnung von 1:20 mit Wasser lag das Maximum bei 275 nm ($36400/\text{cm}$, $\log I_0/I = 0,570$), das Minimum bei 247 nm ($40500/\text{cm}$, $\log I_0/I = 0,110$).

Die Konzentration an Tropylium-ion betrug demnach

$$\frac{0,570}{4365} = 0,131 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.}$$

In der Ausgangslösung waren also enthalten:

$$0,131 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 0,050 = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ Mol } C_7H_7^+ (=92 \% \text{ d.Th.}).$$

Die Berechnung aus dem Minimum ergibt:

$$\frac{0,110}{1148} = 0,958 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l.}$$

In der Ausgangslösung waren demnach enthalten:

$$0,958 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \cdot 20 \cdot 0,05 \text{ l} = 0,958 \cdot 10^{-4} \text{ Mol } C_7H_7^+ \\ (= 64,7 \% \text{ d.Th.})$$

B.1.2.2 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT

Versuch K 328: 3,447 g 1:1-Addukt ($0,01295$ Mol) wurden in 80 ml Essigsäureäthylester mit 0,12 g Platinoxid (82,5 % Pt) als Katalysator hydriert. 3,12 Mol H_2 pro Mol Addukt wurden in 80 Min. absorbiert.

(Arbeitstemperatur: 25°C ; Luftdruck 752 mmHg)

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach dem Vorlauf, der Hydrazoester enthält, geht Cycloheptyl-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester bei 110°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr in 27,4 % Ausbeute ($0,970$ g) als hellgelbe Flüssigkeit über.

Analyse: $C_{13}H_{24}N_2O_4$ (272,3)

Ber.: C 57,31 H 8,89 N 10,30

Gef.: 56,97 8,80 10,09

IR-Spektrum Nr. 7295

UV-Spektrum Nr. 4406

B.1.2.3 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

Versuch K 256: 3,456 g Addukt (0,013 Mol) und 1,265 g MSA (0,013 Mol) wurden in 50 ml Toluol gelöst und 83 Std. unter Argon am Rückfluß gekocht. Während des Kochens nahm die Lösung allmählich eine rot-orange Färbung an. Das UV-Spektrum der Lösung in Methanol zeigte kein Maximum. Nach Verjagen des Toluols im Vakuum blieben 4,301 g fester, rot-oranger Rückstand, der nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform/Petroläther den auf Unreinheit hinweisenden Schmelzbereich von 72-78°C zeigte.

Analyse: $C_{17}H_{20}O_7N_2$ (364,4)

Ber.: C 56,02 H 5,53 N 7,69

Gef.: 58,23 5,80 7,81

Molgew. (nach Rast): 342

Das UV-Spektrum zeigte kein Maximum. Im IR-Spektrum ließen sich die Banden einer NH-Gruppe (3300/cm), eine Anhydrid-Gruppe (1870, 1788/cm) und einer Estergruppierung (1728/cm) auffinden.

B.1.2.3.1 Hydrierung des MSA-Addukts

In einem temperierten Mikrohydrierungsapparat ließ sich das MSA-Addukt des 1:1-Addukts aus ADD und CHT (ungereinigtes Produkt) in 5 ml Essigsäureäthylester mit Platinoxid (81,65 % Pt) bei Normaldruck hydrieren.

Ver- such	Einwaage MSA-Addukt	H ₂ -Aufnahme	Bemerkungen
K 279	19,0 mg	1,38 ml	1,18 Mol H ₂ /Mol Addukt
K 274	20,6 mg	1,14 ml	0,90 Mol H ₂ /Mol Addukt

Die Gasvolumina wurden auf Normalbedingungen umgerechnet.

B.1.2.4 Darstellung des 2:1-Addukts aus ADD und CHT

Versuch K 290: 4,397 g 1:1-Addukt ($1,65 \cdot 10^{-2}$ Mol) und 3,315 g ADD ($1,90 \cdot 10^{-2}$ Mol) wurden in 25 ml Acetonitril gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 14 Tage belassen. Nach dem Verjagen des Acetonitrils wurde der überschüssige ADD mit Petroläther herausgelöst. Die Lösung wurde auf 500 ml mit Petroläther aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde das UV-Spektrum aufgenommen. Das Maximum lag bei 25000/cm ($\lg I_0/I = 0,532$). Die Konzentration an ADD ist danach $1,16 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. In den 500 ml Petroläther-Lösung waren also $1,16 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 174,2 = 1,01$ g ADD (= 30,5 % vom eingesetzten ADD) enthalten.

Demnach haben 2,305 g ADD reagiert. Nach dem Herauslösen des ADD mit Petroläther wurde eine feste gelbe Substanz erhalten. Sie wurde vom Petroläther befreit; als Rückstand blieben 5,933 g Rohprodukt (88,5 % d.Th.). Durch Umlösen von 1,382 g des Addukts aus Benzol-Petroläther wurden 0,620 g Addukt vom Schmelzbereich 65-75°C erhalten (Ausbeute 45,8 % d.Th.).

Analyse: C₁₉H₂₈O₈N₄ (440,4)

Ber.: C 51,80 H 6,40 N 12,72 1 akt.H/Mol

= 0,227 %

Gef.: 51,18 6,39 12,22 0,712 akt.H

Molgew. (kryosk. in Benzol): 449

IR-Spektrum Nr. 7109

UV-Spektrum Nr. 4348

B.1.2.4.1 Bildung von monosubstituiertem Tropyliumion durch HCl-Spaltung des 2:1-Addukts

2:1-Addukt wurde mit konz. HCl aufgeköcht, wobei sich alles löste. Die Lösung wurde mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Von dieser Lösung wurde das UR-Spektrum aufgenommen.

Ver- such Nr.	Einwaage 2:1-Ad- dukt	Mol 2:1-Addukt	HCl	UV Max.	$\log \frac{I_0}{I}$	Mono- subst. Tropyli- umion Mol/l	% mo- nosub. stit. Tropy- liumion
K 304(1)	3,00 mg	$6,02 \cdot 10^{-6}$	1 ml	36500/cm	0,220	$5,05 \cdot 10^{-5}$	37,5
K 304(2)	6,40 mg	$1,455 \cdot 10^{-5}$	2 ml	36500/cm	0,502	$1,14 \cdot 10^{-4}$	39,6
Mittelwert:							38,3

B.1.2.4.2 Hydrierung des 2:1-Addukts aus ADD und CHT

2:1-Addukt wurde in 3 ml Essigsäureäthylester mit Platinoxid (82,50 % Pt) als Katalysator im temperierten Mikrohydrierungsapparat bei Normaldruck hydriert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Versuch Nr.	Einwaage 2:1-Addukt	H ₂ -Auf- nahme
K 310	17,0 mg	1,51 ml = 1,75 Mol H ₂ /Mol Addukt
K 312	27,9 mg	2,67 ml = 1,88 Mol H ₂ /Mol Addukt
Mittelwert:		1,81 Mol H ₂ /Mol Addukt

Die Gasvolumina wurden auf Normalbedingungen umgerechnet.

Nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung enthält das 2:1-Addukt 1,81 Doppelbindungen/Mol.

Das Ergebnis der sauren Spaltung zeigte, daß 38,3 % des Substanzgemisches ein Trien-System enthalten. Enthielt das Gemisch nur diese 38,3 % trienhaltiger Substanz, so ergäbe die Hydrierung für das gesamte Gemisch einen Durchschnittsgehalt von:

$$3 \cdot \frac{38,3}{100} = 1,149 \text{ Doppelbindungen/Mol}$$

Da bei der Hydrierung aber ein Durchschnittswert von 1,81 Doppelbindungen/Mol gefunden wurde, muß es sich bei den restlichen 61,7 % des Substanzgemisches um ein Monoen handeln:

$$\frac{1,81-1,149}{0,617} = 1,07 \text{ Doppelbindungen/Mol.}$$

B.1.2.5 Darstellung des 3:1-Addukts aus ADD und CHT

Versuch K 291: Ein Gemisch von 2,613 g 1:1-Addukt ($0,983 \cdot 10^{-2}$ Mol) und 6,177 g ADD ($3,54 \cdot 10^{-2}$ Mol) wurde bei Raumtemperatur unter Argon 16 Tage belassen. Mit Petroläther wurde der überschüssige ADD herausgelöst. Die Lösung wurde auf 500 ml mit Petroläther aufgefüllt und das UV-Spektrum aufgenommen. Das Maximum lag bei 25000/cm ($\log I_0/I = 0,578$ bei einer Verdünnung von 1:2,5). Die Konzentration an ADD betrug danach $3,15 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, was $3,15 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 174,2 = 2,74$ g ADD (= 44,3 % vom eingesetzten ADD) entsprach. Demnach haben 3,473 g ADD reagiert. Die nach dem Waschen mit Petroläther zurückgebliebene feste hellgelbe Substanz wurde vom Petroläther befreit, als Rückstand blieben 5,292 g Rohprodukt (87,5 % d.Th.). Durch Umlösen von 0,678 g Rohprodukt aus Benzol-Petroläther wurden 0,429 g Addukt vom Schmelzbereich 65-70°C (Ausbeute 55,2 % d.Th.) erhalten.

Analyse: $C_{25}H_{38}O_{12}H_6$ (614,6)

Ber.: C 48,86 H 6,23 N 13,65 1 akt.H/Mol=0,163 %

Gef.: 48,13 6,33 13,24 0,81 % akt.H

Molgew. (kryosk. in Benzol): 534

IR-Spektrum Nr.7213

UV-Spektrum Nr. 4380

B.1.2.5.1 Bildung von substituiertem Tropylium-ion durch HCl-Spaltung des 3:1-Addukts

3:1-Addukt wurde mit konz. HCl aufgekocht, wobei sich alles löste. Die Lösung wurde mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Von dieser Lösung wurde das UV-Spektrum aufgenommen und damit die Menge der gebildeten Tropyliumverbindung bestimmt.

Ver- such Nr.	Einwaage 3:1-Ad- dukt	Mol 3:1- Addukt	HCl	UV Max.	$\log \frac{I_0}{I}$	Mono- subst.Tro- pylium- ion Mol/l	% mo- no- subst. Tropy- lium- ion
K 332(1)	10,8 mg	$1,76 \cdot 10^{-5}$	2 ml	$36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0,605	$1,388 \cdot 10^{-4}$	39,4
K 332(2)	16,2 mg	$2,64 \cdot 10^{-5}$	2 ml	$36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0,455 (1:2 verd.)	$1,042 \cdot 10^{-4}$	39,4

B.1.2.5.2 Hydrierung des 3:1-Addukts aus ADD und CHT

Versuch K 330: 33,8 mg 3:1-Addukt ($5,51 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 3 ml Essigsäureäthylester mit 20 mg Platinoxid (82,5 % Pt) als Katalysator im temperierten Mikrohydrierungsapparat bei Normaldruck hydriert. In 9 Stunden wurden 1,98 ml H_2 (1,61 Mol H_2 /Mol) absorbiert. Arbeitstemperatur: $20,5^\circ\text{C}$; Luftdruck 756 mm Hg (Die Gasvolumina wurden auf Normalbedingungen umgerechnet).

Nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung enthält das 3:1-Addukt 1,61 Doppelbindungen/Mol. Bedenkt man, daß 39,4 % des Substanzgemisches nach dem Ergebnis der sauren Spaltung sicher 3 Doppelbindungen/Mol enthalten, so ergibt sich für die Hauptmenge (60,6 %) ein Gehalt von 0,707 Doppelbindungen/Mol.

$$3 \cdot \frac{39,4}{100} = 1,182 \text{ Doppelbindungen/Mol Substanzgemisch}$$

Rest: $1,61 - 1,182 = 0,428$ Doppelbindungen/Mol Substanz-
gemisch

Für die Hauptmenge von 60,6 % ergibt sich daher ein Ge-
halt von

$$\frac{0,428}{0,606} = 0,706 \text{ Doppelbindungen/Mol.}$$

B.2 Spektralkinetische Verfolgung der Dunkelreaktion von ADD mit CHT

B.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion von ADD und CHT

B.2.1.1 Bestimmung der Halbwertszeiten bei großen Über- schüssen an CHT bei verschiedenen Temperaturen

Versuch K 35: 28,88 mg ADD in 10 ml reinem CHT
($1,658 \cdot 10^{-2}$ Mol/ADD/l) wurden bei 20°C in einer Temperier-
kuvette während der gesamten Reaktionsdauer im Spektral-
photometer belassen, und in konstanten Zeitabständen wur-
de die Extinktion bei 24400/cm gemessen.

Extink- tion	(T(Min.))	Extink- tion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,648	18	0,324	101	86
0,592	28	0,296	116	88
0,548	38	0,274	126	88
0,506	48	0,253	136	88
0,467	58	0,234	147	89
0,432	68	0,216	157	89
0,398	78	0,199	167	89
0,368	88	0,184	176	88
0,338	98	0,169	189	91
0,315	108	0,158	197	89

Mittelwert: 88,5

Versuch K 43: Von 17,57 mg ADD in 10 ml reinem CHT ($1,009 \cdot 10^{-2}$ Mol ADD/l) wurde bei 25°C (bei gleicher Arbeitsweise wie bei K 35) die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen.

Extinktion	T(Min)	Extinktion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,442	10	0,221	69	59
0,407	15	0,204	76	61
0,382	20	0,191	80	60
Mittelwert:				60

Versuch K 38: Von 27,51 mg ADD in 10 ml reinem CHT ($1,576 \cdot 10^{-2}$ Mol ADD/l) wurde bei 30°C (bei gleicher Arbeitsweise wie bei K 35) die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen.

Extinktion	T(Min.)	Extinktion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,462	30	0,231	72	42
0,425	35	0,213	76	41
0,392	40	0,196	81	41
0,362	45	0,181	86	41
0,333	50	0,167	91	41
0,306	55	0,153	96	41
0,281	60	0,141	100	40
0,258	65	0,129	105	40
Mittelwert:				41

Versuch K 42: Von 25,00 mg ADD in 10 ml reinem CHT ($1,435 \cdot 10^{-2}$ Mol ADD/l) wurde bei 35°C (bei gleicher Arbeitsweise wie bei K 35) die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen.

Extink- tion	T(Min.)	Extink- tion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,557	10	0,278	42,5	32,5
0,500	15	0,250	47	32
0,450	20	0,225	52	32
0,405	25	0,203	57	32
Mittelwert:				32

Versuch K 39: Von 27,35 mg ADD in 10 ml reinem CHT ($1,576 \cdot 10^{-2}$ Mol ADD/l) wurde bei 40°C (bei gleicher Arbeitsweise wie bei K 35) die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen:

Extink- tion	T(Min.)	Extink- tion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,510	15	0,255	38	23
0,442	20	0,221	43	23
0,382	25	0,191	47	22
0,326	30	0,163	52	22
0,278	35	0,139	58	23
0,241	40	0,121	62	22
Mittelwert:				22,5

B.2.1.2 Bestimmung der Halbwertszeiten bei verschiedenen Molverhältnissen von ADD zu CHT

Versuch K 24: 2,081 g ADD ($1,19 \cdot 10^{-2}$ Mol) und 17,614 g CHT ($1,91 \cdot 10^{-1}$ Mol) (Molverhältnis ADD:CHT = 1:16) wurden gemischt. Von der Mischung wurde in eine Reihe von 10 ml-Meßkolben jeweils 1 ml gegeben. Die Meßkolben wurden im Thermostaten auf $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und mit Toluol 1:50 verdünnt. Dann wurde die Extinktion bei $24700/\text{cm}$ gemessen.

Extink- tion	T(Min.)	Extink- tion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,403	21	0,202	103	82
0,359	37,5	0,180	114	76,5
0,333	50	0,167	122	72
0,293	64	0,147	134	70
0,248	82,5	0,124	152	69,5
0,207	99	0,104	171	72
0,181	114	0,091	186	72
0,153	129	0,077	202	73
0,143	138	0,072	208	70

Versuch K 28: 9,214 g ADD ($5,29 \cdot 10^{-2}$ Mol) und 17,416 g CHT ($1,89 \cdot 10^{-1}$ Mol) (Molverhältnis ADD:CHT = 1:3,57) wurden gemischt. Nach der für K 24 beschriebenen Arbeitsweise wurde die Abnahme der Extinktion gemessen. Verdünnung mit Toluol 1:100.

Extink- tion	T(Min.)	Extink- tion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,656	15	0,328	86	71
0,585	30	0,293	96	66
0,484	48	0,242	113	65
0,421	62	0,211	125	63
0,377	73	0,189	133	60
0,316	90	0,158	146	56
0,260	105	0,130	159	54
0,227	120	0,114	169	59
0,183	135	0,092	183	48
0,147	151	0,074	198	47
0,123	166	0,062	206	40

Versuch K 29: 17.416 g ADD ($1,00 \cdot 10^{-1}$ Mol) und 9,214 g CHT ($1,00 \cdot 10^{-1}$ Mol) (Molverhältnis ADD:CHT = 1:1) wurden bei 30°C gemischt. Nach der für K 24 beschriebenen Arbeitsweise wurde die Abnahme der Extinktion gemessen. Verdünnung mit Toluol 1:400; Reaktionstemperatur 30°C.

Extinktion	T(Min.)	Extinktion	T(Min.)	Halbwertszeit (Min.)
0,403	15	0,201	65	50
0,346	30	0,173	80	50
0,285	45	0,142	97	52
0,222	60	0,111	115	55
0,185	75	0,092	132	57

B.2.1.3 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit CHT bei verschiedenen Temperaturen in CHT, Toluol und Acetonitril

In CHT: Die Bestimmung der Konstante k_{11} erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k_{11} = \frac{1}{t_c} \ln \frac{[\text{ADD}]_0}{[\text{ADD}]}$$

Bei 20°C

Versuch K 35:

ADD : $1,658 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 9,65 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,648	18	0,432	68
0,592	28	0,398	78
0,548	38	0,368	88
0,506	48	0,338	98
0,467	58	0,315	108

$$k_{11} = 1,385 \cdot 10^{-5} \pm 0,085 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 36:ADD : $0,994 \cdot 10^{-2}$ Mol/lCHT : $9,65 \cdot$ Mol/l $k_{11} = 1,462 \cdot 10^{-5} \pm 0,088 \cdot 10^{-5}$ l/Mol $\cdot$ SekBei 25°CVersuch K 44:ADD : $1,529 \cdot 10^{-2}$ Mol/lCHT : $9,65$ Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,616	20	0,462	45
0,582	25	0,435	50
0,551	30	0,410	55
0,520	35	0,387	60
0,490	40	0,365	65

 $k_{11} = 2,01 \cdot 10^{-5} \pm 0,050 \cdot 10^{-5}$ l/Mol $\cdot$ SekVersuch K 43:ADD : $1,009 \cdot 10^{-2}$ Mol/lCHT : $9,65$ Mol/l $k_{11} = 1,995 \cdot 10^{-5} \pm 0,142 \cdot 10^{-5}$ l/Mol $\cdot$ SekBei 30°CVersuch K 38:ADD : $1,576 \cdot 10^{-2}$ Mol/lCHT : $9,65$ Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,462	30	0,281	60
0,425	35	0,258	65
0,392	40	0,238	70
0,362	45	0,218	75
0,333	50		

$$k_{11} = 2,88 \cdot 10^{-5} \pm 0,081 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 37:

$$\text{ADD} : 0,993 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{CHT} : 9,65 \text{ Mol/l}$$

$$k_{11} = 2,96 \cdot 10^{-5} \pm 0,225 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 35°C

Versuch K 42-b:

$$\text{ADD} : 1,435 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{CHT} : 9,65 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,557	10	0,328	35
0,500	15	0,294	40
0,450	20	0,262	45
0,405	25	0,235	50
0,364	30	0,212	55

$$k_{11} = 3,76 \cdot 10^{-5} \pm 0,111 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 42-a:ADD : $0,996 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 9,65 Mol/l

 $k_{11} = 3,76 \cdot 10^{-5} \pm 0,275 \cdot 10^{-5}$ l/Mol · SekBei 40°CVersuch K 39:ADD : $1,576 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 9,65 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,510	15	0,241	40
0,442	20	0,207	45
0,382	25	0,177	50
0,326	30	0,150	55
0,278	35	0,129	60

 $k_{11} = 5,28 \pm 0,236 \cdot 10^{-5}$ l/Mol · SekVersuch K 40:ADD : $1,146 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 9,65 Mol/l

 $k_{11} = 4,80 \cdot 10^{-5} \pm 0,214 \cdot 10^{-5}$ l/Mol · Sek

In Toluol: Die Bestimmung der Konstante k_{11} erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k_{11} = \frac{1}{t ([\text{CHT}]_0 - [\text{ADD}]_0)} \ln \frac{[\text{ADD}]_0 [\text{CHT}]}{[\text{ADD}] [\text{CHT}]_0}$$

Bei 20°C

Versuch K 218: Einsatz: 69,4 mg ADD + 0,922 g CHT
in 10 ml Toluol

ADD : $3,987 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 1,001 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
-	4,00	0
0,910	2,09	1550
0,807	1,85	1850
0,685	1,57	2750
0,587	1,35	3070
0,548	1,26	3290
0,465	1,07	4265
0,341	0,781	4710

$$k_{11} = 5,45 \cdot 10^{-6} \pm 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 40°C

Versuch K 169: Einsatz: 1 ml einer 2,000-molaren Lösung
von ADD in Toluol + 25 ml einer 2,000-molaren Lösung von
CHT in Toluol + 24 ml Toluol

ADD : $4,000 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 1,000 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	Verdünnung	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
		4,00	0
0,555	1:2	2,54	210
0,372	1:2	1,71	415
0,247	1:2	1,13	625
0,368	1:1	0,843	805
0,267	1:1	0,612	985
0,133	1:1	0,305	1480
0,094	1:1	0,216	1750

$$k_{11} = 3,27 \cdot 10^{-5} \pm 0,255 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 194: Einsatz: 1 ml einer 2,000-molaren Lösung von ADD in Toluol + 25 ml einer 2,000-molaren Lösung von CHT in Toluol + 24 ml Toluol

$$\text{ADD} : 4,000 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{CHT} : 1,000 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	Verdünnung	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
		4,00	0
0,620	1:2	2,85	200
0,468	1:2	2,15	350
0,393	1:2	1,80	460
0,185	1:2	0,848	860
0,151	1:2	0,693	990
0,232	1:1	0,533	1140
0,173	1:1	0,397	1310

$$k_{11} = 3,00 \cdot 10^{-5} \pm 0,125 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 195: Einsatz: 2 ml einer 2,00-molaren Lösung von ADD in Toluol + 25 ml einer 2,00-molaren Lösung in CHT in Toluol + 23 ml Toluol

$$\text{ADD} : 8,000 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{CHT} : 1,000 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	Verdünnung mit Toluol	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
		8,00	0
0,753	3:10	5,77	170
0,613	3:10	4,69	290
0,485	3:10	3,71	410
0,224	3:10	1,71	820
0,176	3:10	1,35	970
0,453	1: 1	1,03	1100
0,328	1: 1	0,753	1280

$$k_{11} = 3,22 \cdot 10^{-5} \pm 0,051 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

In Acetonitril: Die Bestimmung der Konstante k_{11} erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k_{11} = \frac{1}{t ([\text{CHT}]_0 - [\text{ADD}]_0)} \ln \frac{[\text{ADD}]_0 [\text{CHT}]}{[\text{ADD}] [\text{CHT}]_0}$$

Bei 20°C

Versuch K 226: Einsatz: 69,3 mg ADD + 0,9218 g CHT in 10 ml Acetonitril

ADD : $3,980 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 1,001 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
0,800	1,84	210
0,638	1,46	300
0,499	1,14	390
0,395	0,906	480
0,305	0,700	575

$$k_{11} = 4,43 \cdot 10^{-5} \pm 0,097 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 40°CVersuch K 203: Einsatz: 0,6967 g ADD + 9,215 g CHT in
100 ml AcetonitrilADD : $4,000 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

CHT : 1,001 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
0,302 (1:2 verd.)	1,383	120
0,261	0,598	230
0,208	0,477	270
0,149	0,342	310
0,121	0,277	350
0,082	0,188	390

$$k_{11} = 13,77 \cdot 10^{-5} \pm 0,574 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.2.1.4 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von
ADD mit dem 1:1-Addukt aus ADD und CHT in Toluol

Die Lösungen von ADD und Addukt in Toluol wurden gemischt; von der Mischung wurden in eine Reihe von 10 ml-Meßkolben jeweils 5 ml gegeben und im Thermostaten auf $40^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurde jeweils ein Kölbchen mit Toluol auf 10 ml aufgefüllt und die Extinktion gemessen.

Die Bestimmung der Konstante k_{21} erfolgte nach folgendem Ansatz:

$$k_{21} = \frac{1}{t[\text{Add}]_0 - [\text{ADD}]_0} \ln \frac{[\text{ADD}]_0 [\text{Add}]}{[\text{ADD}] [\text{Add}]_0}$$

Bei 40°C

Versuch K 178: Einsatz: 1 ml einer 2,000-molaren Lösung von ADD in Toluol + 25 ml einer 1,000-molaren Lösung von Addukt in Toluol + 24 ml Toluol

ADD : $4,000 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Add : $5,000 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

Verdünnung: 1:2

Extinktion bei 24400/cm	ADD 10^{-2} Mol/l	T Min.
0,743	3,41	750
0,645	2,96	1545
0,535	7,45	2680
0,404	1,85	4165
0,348	1,60	5565
0,278	1,28	7025

$$k_{21} = 6,33 \cdot 10^{-6} \pm 0,558 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 179: 10 ml einer 2,000-molaren Lösung von ADD in Toluol + 25 ml einer 1,00-molaren Lösung von Addukt in Toluol + 15 ml Toluol

ADD : $4,000 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

Add : $5,000 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

Verdünnung: 1:20

Extinktion bei 24400/cm	ADD 10^{-1} Mol/l	T Min
0,780	3,59	325
0,736	3,38	730
0,617	2,83	1535
0,494	2,27	2675
0,379	1,74	4100
0,304	1,39	5540

$$k_{21} = 9,33 \cdot 10^{-6} \pm 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.2.2 Prüfung des Zeitgesetzes der Reaktion von ADD mit CHT unter Zuhilfenahme eines Analog-Rechners

Um die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu lösen, wurde - wie bereits erwähnt - ein Pace-Analog-Rechner verwendet. Dieser ermöglicht es, unter Benutzung der Verknüpfungsgesetze für Spannungen in elektrischen Netzwerken bestimmte mathematische Operationen durchzuführen. Die jeweilige physikalische Größe, deren Zeitabhängigkeit z.B. untersucht werden soll, wird in eine elektrische Spannung übersetzt. Diese Spannung wird der mathematischen Operation unterworfen und das Ergebnis der Rechnung in die ursprüngliche Größe zurückübersetzt.

Um ein System von linearen Differentialgleichungen zu lösen, muß der Analog-Rechner folgende Elemente enthalten. (a) Einheiten zur Multiplikation einer Größe mit einer Konstanten < 1 (Potentiometer); (b) Einheiten zum Summieren mehrerer Größen (Summierverstärker); (c) Einheiten zur Integration (Verstärker mit kapazitiver Rückkopplung); (d) Einheiten zur Multiplikation einer Variablen mit einer anderen (Servo-Multiplier).

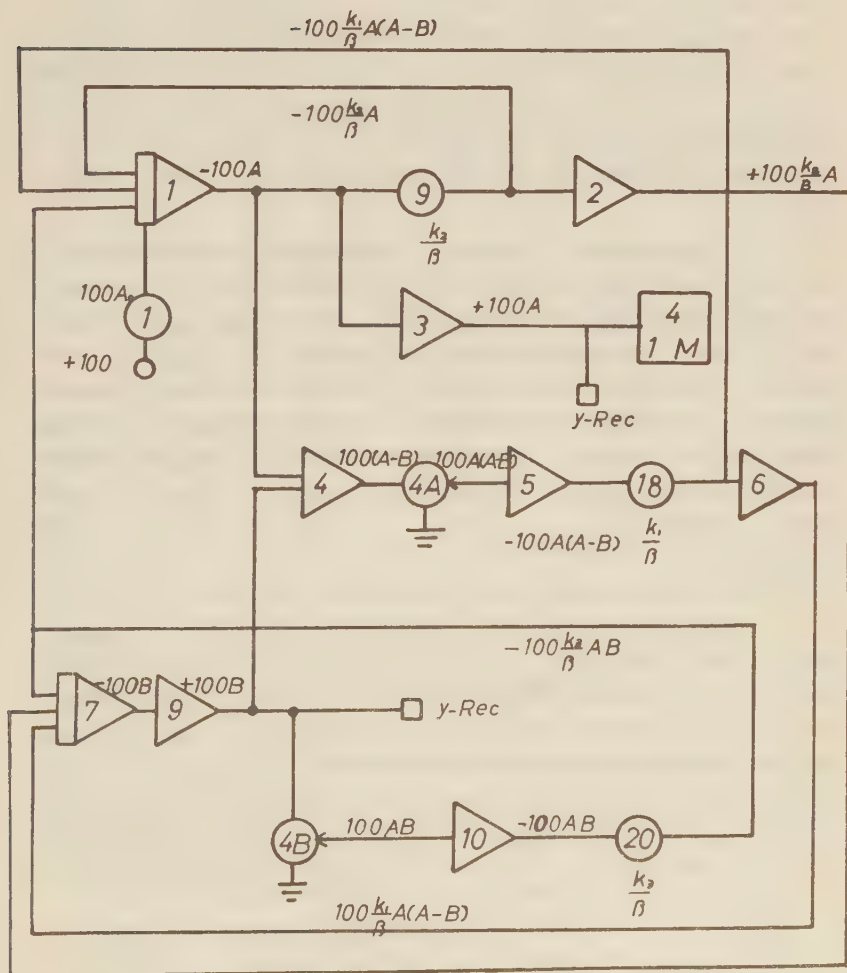
Die oben erwähnten Einheiten werden so miteinander verbunden, wie es die Differentialgleichung als Rechenvorschrift erfordert. Die Schaltung, welche zur Lösung der

Abb. 6

Schema der Schaltung zur Berechnung der Konstanten

$$\frac{dA}{dt} = -k_1(A-B) - k_2A - k_3AB$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1(A-B) + k_2A - k_3AB$$



A : ADD

B : Add

kinetischen Gleichung in dieser Arbeit benutzt wurde, ist in Abb. 6 abgebildet.

Man nimmt an, daß $\frac{d[ADD]}{dt}$ bekannt sei und erhält durch Integration $-[ADD]$ selbst. Nach Multiplikation von $-[ADD]$ mit k_1 $[ADD-Add]$ bzw. k_2 und $k_3 \cdot [Add]$ und Summieren, bekommt man den Ausdruck von Gleichung (14) (Vergl. Theor. Teil B.2.2). Dieser ist aber laut Differentialgleichung $= \frac{d[ADD]}{dt}$, d.h. die nach obiger Vorschrift erhaltene Spannung wird dem Integrator für ADD zugeführt. Gleiches gilt für die Differentialgleichung für das 1:1-Addukt.

Die Ergebnisse der analog durchgeführten Rechnung werden graphisch dargestellt durch Schreiben der die Größe $[ADD]$ und Addukt darstellenden Spannungen gegen die Zeit. Durch Verändern der Koeffizienten k_1 , k_2 , k_3 (Verdrehen der Potentiometer für k_1) wurde eine Übereinstimmung der berechneten Kurve mit der experimentell erhaltenen erreicht und auf diese Weise wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. (Vergl. Theor. Teil B.2.2. Abb. 3.)

Meßdaten

Lösungen von 87,084 g ADD in 250 ml Toluol (2,000 Mol/l) und von 46,071 g CHT in 250 ml Toluol (2,000 Mol/l) wurden in folgenden Verhältnissen gemischt, und nach der in B.2.a 2) beschriebenen Arbeitsweise wurde die Abnahme der Extinktion mit der Zeit gemessen.

Versuch	CHT Mol/l	ADD Mol/l	Bemerkungen
K 166	1,0	0,8	A
K 167	1,0	0,6	B
K 171	0,4	1,0	F
K 170	0,2	1,0	E
K 168	1,0	0,4	C

Bei 40°C

Versuch K 166: Die Extinktionswerte von jeweils 2 parallel angesetzten Meßreihen sind unter Extinktion 1 und Extinktion 2 aufgeführt.

ADD : 0,800 Mol/l

CHT : 1,000 Mol/l

T Min.	Verdünnung	Extinktion 1	Extinktion 2	$\frac{1}{2}$ (Ext.1+ Ext.2)	ADD Mol/l
0					0,800
165	1:50	0,487	0,488	0,488	0,560
370	1:50	0,312	0,318	0,315	0,361
650	1:25	0,470	0,474	0,472	0,270
685	1:10	0,375	0,378	0,377	0,216
1190	1:10	0,446	0,452	0,449	0,103
1365	1:10	0,374	0,367	0,371	0,085
1570	1:10	0,280	0,282	0,281	0,064
1695	1: 5	0,510	0,515	0,513	0,059
1870	1: 5	0,450	0,435	0,443	0,051

Aus diesen Meßdaten wurde mit dem Analog-Rechner

$$k_{11} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ und}$$

$$k_{21} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ berechnet.}$$

Versuch K 167: Die Extinktionswerte von jeweils 2 parallel angesetzten Meßreihen sind unter Extinktion 1 und Extinktion 2 aufgeführt.

ADD : 0,600 Mol/l

CHT : 1,000 Mol/l

T Min.	Verdün- nung	Extink- tion 1	Extink- tion 2	$\frac{1}{2}$ (Ext.1+ Ext.2)	ADD Mol/l
0					0,600
120	1:50	0,408	0,400	0,404	0,463
340	1:50	0,262	0,253	0,258	0,296
550	1:25	0,367	0,346	0,357	0,205
725	1:25	0,248	0,253	0,251	0,144
860	1:25	0,222	0,200	0,211	0,121
1355	1:10	0,237	0,213	0,225	0,052
1535	1:10	0,173	0,175	0,174	0,040

Aus diesen Meßdaten wurde mit dem Analog-Rechner

$$k_{11} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ und}$$

$$k_{21} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ berechnet.}$$

Versuch K 171: Die Extinktionswerte von jeweils 2 parallel angesetzten Meßreihen sind unter Extinktion 1 und Extinktion 2 aufgeführt.

ADD : 1,000 Mol/l

CHT : 0,400 Mol/l

T Min.	Verdün- nung	Extink- tion 1	Extink- tion 2	$\frac{1}{2}$ (Ext.1+ Ext.2)	ADD Mol/l
0					1,000
120	1:100	0,394	0,393	0,394	0,900
370	1:100	0,322	0,340	0,331	0,758
675	1:100	0,287	0,287	0,287	0,658
1385	1:100	0,237	0,238	0,238	0,545
1705	1:100	0,217	0,222	0,220	0,503
2010	1: 50	0,403	0,420	0,412	0,472
2860	1: 50	0,374	0,380	0,377	0,432

Aus diesen Meßdaten wurde mit dem Analog-Rechner

$$k_{11} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{und}$$

$$k_{21} = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{berechnet.}$$

Versuch K 170: Die Extinktionswerte von jeweils 2 parallel angesetzten Meßreihen sind unter Extinktion 1 und Extinktion 2 aufgeführt.

ADD : 1,000 Mol/l

CHT : 0,200 Mol/l

T Min.	Verdün- nung	Extink- tion 1	Extink- tion 2	$\frac{1}{2}$ (Ext.1+ Ext.2)	ADD Mol/l
0					1,000
170	1:100	0,420	0,417	0,419	0,961
290	1:100	0,389	0,400	0,395	0,905
605	1:100	0,365	0,368	0,367	0,841
1325	1:100	0,332	0,341	0,337	0,772
1985	1:100	0,277	0,303	0,290	0,664
2890	1:100	0,288	0,285	0,287	0,658

Aus diesen Meßdaten wurde mit dem Analog-Rechner

$$k_{11} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{und}$$

$$k_{21} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \quad \text{berechnet.}$$

Versuch K 168: Die Extinktionswerte von jeweils 2 parallel angesetzten Meßreihen sind unter Extinktion 1 und Extinktion 2 aufgeführt.

ADD : 0,400 Mol/l

CHT : 1,000 Mol/l

T Min.	Verdün- nung	Extink- tion 1	Extink- tion 2	$\frac{1}{2}$ (Ext.1+ Ext.2)	ADD Mol/l
0					0,400
120	1:25	0,570	0,570	0,570	0,326
320	1:25	0,385	0,389	0,387	0,222
520	1:25	0,268	0,258	0,263	0,151
705	1:10	0,467	0,461	0,464	0,106
810	1:10	0,384	0,382	0,383	0,088
1340	1:10	0,148	0,144	0,146	0,033
1520	1: 5	0,225	0,217	0,221	0,025
1700	1: 5	0,180	0,168	0,174	0,020

Aus diesen Meßdaten wurde mit dem Analog-Rechner

$$k_{11} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ und}$$

$$k_{21} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \text{ berechnet.}$$

B.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungs- entropie der Reaktion von ADD mit CHT

Reaktion in CHT als Lösungsmittel: Die Berechnung der Aktivierungsenergie (E_A) und des mittleren Fehler wurde nach einer Methode der Ausgleichsrechnung ³⁾ vorgenommen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die gemessenen Werte einer linearen Funktion $Y' = a + b X$ genügen müssen, entsprechend dem Zusammenhang, der nach der Arrheniusgleichung zwischen $\log k_{11}$ und $\frac{1}{T}$ besteht.

$$\log k_{11} = \log A - \frac{E_A}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T}$$

A: Aktionskonstante

R: Allgemeine Gaskonstante

T: Absolute Temperatur

Die Zahlenwerte für die Berechnung der Aktivierungsenergie finden sich in der Tabelle 34; es ergibt sich

$$b = \frac{\sum XY}{\sum X^2} = - \frac{E_A}{2,303 R} = - 2,502 \cdot 10^3$$

$$E_A = \underline{11,45} \text{ Kcal/Mol}$$

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} = \log A = \overline{\log k}_{11} - b\bar{X}$$

$$= - 4,5632 + 8,2616$$

$$= 3,6984$$

$$\text{Daraus } A = \underline{5,01 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}}$$

Die Gleichung für die ermittelte lineare Funktion lautet:

$$Y' = 3,6984 - 2,502 \cdot 10^{-3} X$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte für X lassen sich die zugeordneten Y' bestimmen, die auf der Geraden im $\log k/\overline{T}$ Diagramm (Abb.7) liegen. ($k = k_{11} (9,65 \cdot 60)$ berücksichtigen!). Die Abweichung $Y - Y'$ gibt eine Vorstellung von dem Fehler, der dadurch bedingt ist, daß die Meßwerte für Y nicht genau auf der ermittelten Geraden liegen. Der mittlere Fehler ergibt sich nach

$$dy = \left(\frac{\sum Z^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} = (\bar{Z}^2)^{\frac{1}{2}} = \pm 1,575 \cdot 10^{-2}$$

d.h. die errechneten Werte für Y' können um diesen Betrag von Y abweichen. Somit kann E_A um den Faktor dY schwanken. Nach dieser Fehlerrechnung ergibt sich

$$E_A = 11,45 \pm 0,18 \text{ Kcal/Mol}$$

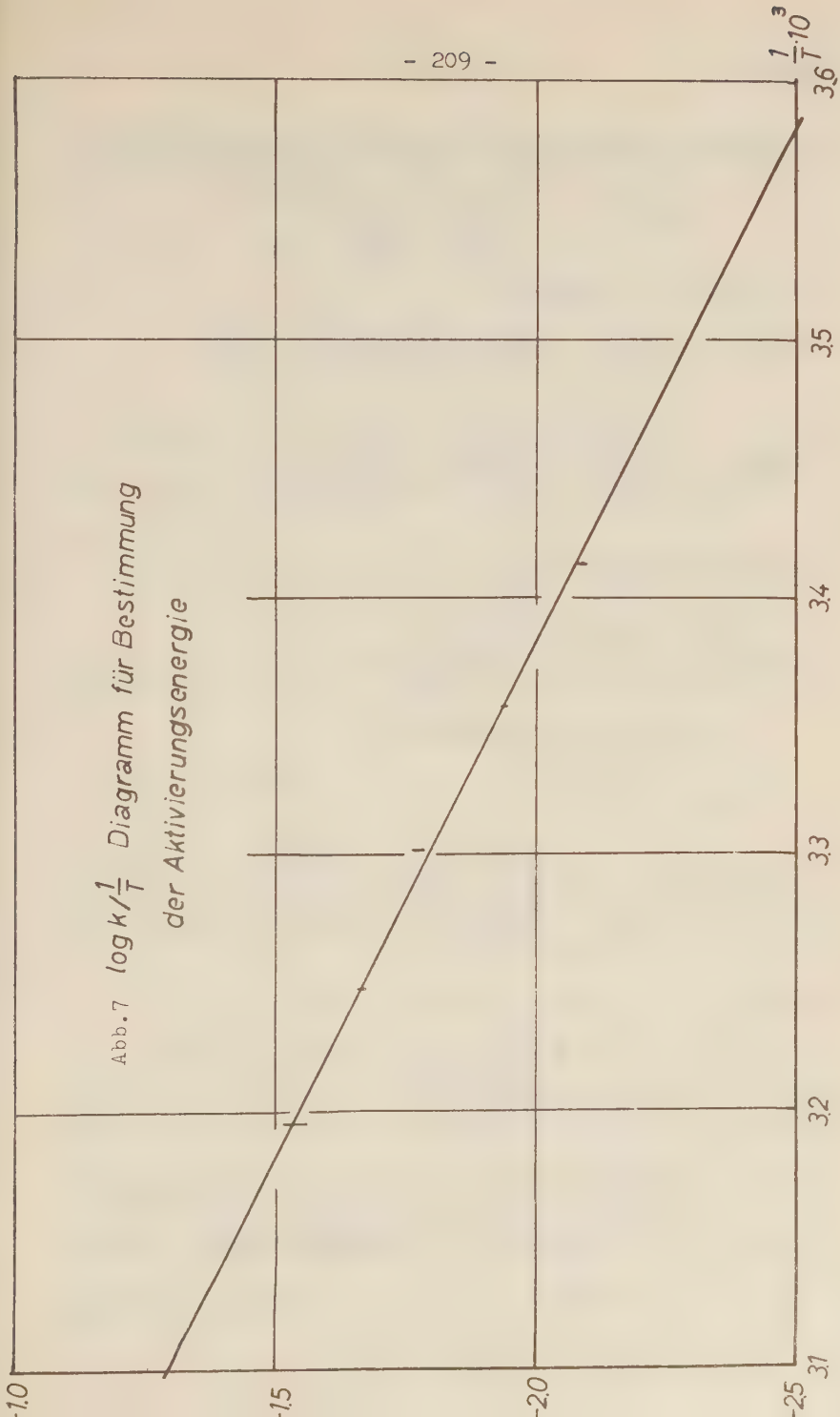
Allerdings berücksichtigt diese Betrachtungsweise nicht den mittleren Fehler in den einzelnen Werten für k.

Tabelle 34 Zahlenwerte zur Berechnung der Aktivierungsenergie

T_K°	$X = \frac{1}{T}$	$k(\text{min}^{1+})$	$\frac{1}{k}(\text{min})$	$Y = \log k$	$x = \bar{X} - \bar{X}$	$y = \bar{Y} - \bar{Y}$	x^2	y^2	xy	$\frac{x}{k}$	$Y' = a + bx$	$ Z = Y - Y' $	Z^2
293	3,413 · 10 ⁻³	0,8016 · 10 ⁻²	1,247 · 10 ²	-2,0960	0,111 · 10 ⁻³	-0,2965	1,2321 · 10 ⁻⁸	8,7910 · 10 ⁻²	-3,2911 · 10 ⁻⁵	1,3847 · 10 ⁻²	-2,0769	0,0191	3,6481 · 10 ⁻⁴
293	3,413 · 10 ⁻³	0,8459 · 10 ⁻²	1,182 · 10 ²	-2,0727	0,111 · 10 ⁻³	-0,2732	1,2321 · 10 ⁻⁸	7,4638 · 10 ⁻²	-3,0325 · 10 ⁻⁵	1,3122 · 10 ⁻²	-2,0769	0,0042	1,7640 · 10 ⁻⁴
298	3,356 · 10 ⁻³	1,157 · 10 ⁻²	0,8643 · 10 ²	-1,9367	0,054 · 10 ⁻³	-0,1372	2,916 · 10 ⁻⁹	1,8823 · 10 ⁻²	-7,4087 · 10 ⁻⁶	0,4667 · 10 ⁻²	-1,9337	0,0030	9,000 · 10 ⁻⁵
298	3,356 · 10 ⁻³	1,163 · 10 ⁻²	0,8598 · 10 ²	-1,9344	0,054 · 10 ⁻³	-0,1349	2,916 · 10 ⁻⁹	1,8198 · 20 ⁻²	-7,2845 · 10 ⁻⁶	0,4643 · 10 ⁻²	-1,9337	0,0077	4,900 · 10 ⁻⁵
303	3,300 · 10 ⁻³	1,708 · 10 ⁻²	0,5855 · 10 ²	-1,7675	-0,002 · 10 ⁻³	-0,0320	4,000 · 10 ⁻¹²	1,0240 · 10 ⁻³	-6,4000 · 10 ⁻⁸	-1,1711 · 10 ⁻⁴	-1,7953	0,0278	7,7282 · 10 ⁻⁵
303	3,300 · 10 ⁻³	1,668 · 10 ⁻²	0,5995 · 10 ²	-1,7778	-0,002 · 10 ⁻³	-0,0217	4,000 · 10 ⁻¹²	4,7090 · 10 ⁻⁴	-4,3400 · 10 ⁻⁸	-1,1990 · 10 ⁻⁴	-1,7953	0,0175	3,0625 · 10 ⁻⁵
308	3,247 · 10 ⁻³	2,148 · 10 ⁻²	0,4656 · 10 ²	-1,6600	-0,055 · 10 ⁻³	0,1315	3,025 · 10 ⁻⁹	1,7293 · 10 ⁻²	-7,2325 · 10 ⁻⁶	-2,5605 · 10 ⁻³	-1,6613	0,0067	4,4890 · 10 ⁻⁵
308	3,247 · 10 ⁻³	2,147 · 10 ⁻²	0,4658 · 10 ²	-1,6682	-0,055 · 10 ⁻³	0,1313	3,025 · 10 ⁻⁹	1,7239 · 10 ⁻²	-7,2213 · 10 ⁻⁶	-2,5617 · 10 ⁻³	-1,6613	0,0069	4,7610 · 10 ⁻⁵
313	3,195 · 10 ⁻³	2,769 · 10 ⁻²	0,3611 · 10 ²	-1,5577	-0,107 · 10 ⁻³	0,2418	1,1449 · 10 ⁻⁸	5,8470 · 10 ⁻²	-2,5783 · 10 ⁻⁵	-3,8642 · 10 ⁻³	-1,5315	0,0262	6,8643 · 10 ⁻⁵
313	3,195 · 10 ⁻³	3,046 · 10 ⁻²	0,3283 · 10 ²	-1,5163	-0,107 · 10 ⁻³	0,2832	1,1449 · 10 ⁻⁸	8,0202 · 10 ⁻²	-3,0302 · 10 ⁻⁵	-3,5128 · 10 ⁻³	-1,5315	0,0152	2,3124 · 10 ⁻⁵
$\bar{X} =$ 3,302 · 10 ⁻³			$\bar{\frac{1}{k}} =$ 0,929 · 10	$\bar{Y} =$ -1,7995		$\Sigma x^2 =$ 5,9430 · 10 ⁻⁸	$\Sigma y^2 =$ 3,7427 · 10 ⁻¹	$\Sigma xy =$ -14,867 · 10 ⁻⁵	$\Sigma \frac{x}{k} =$ 3,3543 · 10 ⁻²		$\Sigma Z^2 =$ 2,4180 · 10 ⁻⁴		

+) k wurde in Min.⁻¹ ausgedrückt und eventuell außerdem noch die konstante Konzentration an CH₃ von 9,65 Mol/l. Um aus k die Werte für k₁₁ (in l/Mol·Sek) zu erhalten, mu¹ man durch 578 Mol/l dividieren. Bei der Ausgleichsrechnung für E_A wirkt sich dieser Faktor nicht aus.

Abb. 7 $\log k / \frac{1}{T}$ Diagramm für Bestimmung
der Aktivierungsenergie



Um diesen Einfluß zu berücksichtigen, wird angesetzt:

$$b = \frac{-E_A}{2,303 R} = \frac{\sum (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}) (\log k_i - \log \bar{k})}{\sum (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T})^2}$$

Es ist jetzt zu berechnen

$$db = \frac{\partial b}{\partial k_i} dk_i$$

$$\sum \frac{\partial b}{\partial k_i} = \frac{\sum [(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}) \frac{1}{k_i}]}{\sum (\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T})^2}$$

Dann ist der Fehler in E_A :

$$\frac{d E_A}{E_A} = \frac{db}{b} = \frac{1}{b} \sum \frac{b}{k_i} dk_i$$

dk_i läßt sich berechnen aus

$$dk_i = \left(\frac{\sum (k_i - \bar{k})^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Zweckmäßig wählt man einen geeigneten Mittelwert $\bar{k}$ aus Tabelle 9 (vgl. Theor. Teil B.2.1), z.B. $\bar{k} = 8,72 \cdot 10^{-4}$ ($9,65 \cdot 60 \cdot$ Mittlerer Fehler)

Nun ist

$$\begin{aligned} d E_A &= 2,303 R \sum \frac{\partial b}{\partial k_i} dk_i \approx 2,303 R \bar{k} \sum \frac{\partial b}{\partial k_i} \\ &= 2,302 R \bar{k} \frac{\sum X \cdot k_i}{\sum X^2} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 34 wird erhalten:

$$\begin{aligned} d E_A &= 2,303 \cdot 1,986 \cdot 8,72 \cdot 10^{-4} - \frac{2,354 \cdot 10^{-2}}{5,943 \cdot 10^{-6}} \text{ cal/Mol} \\ &= \pm 1,58 \text{ Kcal/Mol} \\ \underline{E_A} &= \underline{11,45 \pm 1,58 \text{ Kcal/Mol}} \end{aligned}$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsentropie ist folgende Gleichung (5) anzuwenden:

$$(5) \quad \Delta S = R \cdot \ln \frac{k_1 h}{kT} + \frac{E_A}{T}$$

h = Planck'sche Konstante

k = Boltzmann'sche Konstante

Nach Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,986 \ln \frac{1,424 \cdot 10^{-5} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}}{1,3804 \cdot 10^{-16} \cdot 293} + \frac{11,45 \cdot 10^3}{293} \\ &= \underline{-41,61 \text{ (cal/Mol Grad)}} \text{ für einen Standardzustand von } 1 \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich, daß der mittlere Fehler von k auch in A eingeht. Zur Bestimmung setzen wir an:

$$A = k \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}$$

$$d(\ln A) = \frac{\partial(\ln A)}{\partial k} dk + \frac{\partial(\ln A)}{\partial E_A} dE_A$$

$$d(\log A) = \frac{0,4343}{k} dk + \frac{0,4343}{RT} dE_A$$

$$= 0,4343 \left(\frac{1}{k} dk + \frac{1}{RT} dE_A \right)$$

In diese Gleichung werden die Werte aus der Tabelle eingesetzt und für $dk \approx d\bar{k} = 8,72 \cdot 10^{-4}$, für $dE_A = 1580 \text{ cal}$.

$$\begin{aligned} d(\log A) &= 0,4343 \left(69,29 \cdot 8,72 \cdot 10^{-4} + \frac{3,302 \cdot 10^{-3}}{1,986} \cdot 1580 \right) \\ &= 0,4343 (0,607 \cdot 10^{-1} + 2,627) \end{aligned}$$

$$\underline{d(\log A) = 1,167}$$

Danach kann ΔS um $2,303 \cdot R \cdot d(\log A) = 1,167 \cdot 4,574 = 5,34$ cal/Mol $\cdot$ Grad schwanken.

$$\Delta S = -41,61 + 5,34 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

In Toluol: Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist folgende Gleichung (3) anzuwenden:

$$(3) \quad E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_1 = 293^\circ \text{K} \quad k_1 = k_{11} (20^\circ) = 5,45 \cdot 10^{-6} \pm 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

$$T_2 = 313^\circ \text{K} \quad k_2 = k_{11} (40^\circ) = 3,14 \cdot 10^{-5} \pm 0,255 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$E_A = \frac{1,986 \cdot 313 \cdot 293}{20} \ln \frac{3,14 \cdot 10^{-5}}{5,45 \cdot 10^{-6}}$$

$$= 15,7 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}$$

Aus (3) erfolgt:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \left\{ \left(\frac{\Delta T}{T_1 - T_2} \right)^2 \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{1}{\ln \frac{k_2}{k_1}} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \pm 0,1182$$

$$E_A = \pm 0,1182 \cdot 15,7 \cdot 10^3 = \pm 1,86 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsentropie ist die Gleichung (5) anzuwenden.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\Delta S = 1,986 \ln \frac{5,45 \cdot 10^{-6} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}}{1,3804 \cdot 10^{-16} \cdot 293} + \frac{15,7 \cdot 10^3}{293}$$

$$= -28,7 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \text{ für einen Standardzustand von } 1 \text{ Mol/l}$$

Aus der Arrheniusgleichung folgt:

$$A = k_{11} e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 293°K

$$A = 5,45 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{15,7 \cdot 10^3}{1,986 \cdot 293}}$$

$$= 2,86 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 313°K

$$A = 3,14 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{15,7 \cdot 10^3}{1,986 \cdot 313}}$$

$$= 2,99 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

$$\text{Mittelwert } A = 2,93 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Aus der Arrheniusgleichung werden die Werte für $d \bar{k}_{11} = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$, für $d E_A = 1860 \text{ cal/Mol}$, für $\left(\frac{1}{k_{11}}\right) = 8,246 \cdot 10^4 \text{ Mol} \cdot \text{Sek/l}$ und für $\left(\frac{1}{T}\right) = 3,304 \cdot 10^3 \text{ Grad}^{-1}$ eingesetzt.

$$d (\log A) = 0,4343 (1,61 \cdot 10^{-6} \cdot 8,246 \cdot 10^4 + \frac{1,86 \cdot 10^3 \cdot 3,304 \cdot 10^3}{1,986})$$

$$= 1,297$$

Danach kann ΔS um $2,303 \cdot 1,986 \cdot 1,297 = 5,92$ (cal/Mol Grad) schwanken

$$\Delta S = - 28,7 + 5,92 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

In Acetonitril: Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist folgende Gleichung anzuwenden:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_1 = 293^\circ \text{K} \quad k_1 = k_{11} (20^\circ) = 4,43 \cdot 10^{-5} \pm 0,097 \cdot 10^{-5}$$

1/Mol $\cdot$ Sek

$$T_2 = 313^\circ \text{K} \quad k_2 = k_{11} (40^\circ) = 13,09 \cdot 10^{-5} \pm 0,622 \cdot 10^{-5}$$

1/Mol $\cdot$ Sek

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$E_A = \frac{1,986 \cdot 313 \cdot 293}{20} \ln \frac{13,09 \cdot 10^{-5}}{4,43 \cdot 10^{-5}}$$

$$= \underline{9,85 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}}$$

Aus (3) erfolgt:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \left\{ \left(\frac{\Delta T}{T_1 - T_2} \right)^2 \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{1}{\ln k_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \pm 0,0483$$

$$\Delta E_A = \pm 0,0483 \cdot 9,85 \cdot 10^3 = \underline{\pm 746 \text{ cal/Mol}}$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsentropie ist die Gleichung (5) anzuwenden.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\Delta S = 1,986 \ln \frac{4,43 \cdot 10^{-5} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}}{1,3804 \cdot 10^{-16} \cdot 293} + \frac{9,85 \cdot 10^3}{293}$$

$$= - \underline{44,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}} \text{ für Standardzustand von } 1 \text{ Mol/l}$$

Aus der Arrheniusgleichung folgt:

$$A = k_{11} e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 293°K

$$A = 4,43 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{9,85 \cdot 10^3}{1,986 \cdot 293}}$$

$$= 9,92 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 313°K

$$A = 13,09 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{9,85 \cdot 10^3}{1,986 \cdot 313}}$$

$$= 1,015 \cdot 10^3 \text{ l/Mol Sek}$$

$$\text{Mittelwert } \underline{A = 1,003 \cdot 10^3 \text{ l/Mol Sek}}$$

Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich, daß der mittlere Fehler von k_{11} in A eingeht. Zur Bestimmung der $d(\log A)$ ist folgende Gleichung anzuwenden.

$$d(\log A) = 0,4343 \left(\frac{d k_{11}}{k_{11}} + \frac{d E_A}{RT} \right)$$

In diese Gleichung wurden die Werte für $d k_{11} \approx d \bar{k}_{11} = 0,446 \cdot 10^{-5}$, für $d E_A = 476 \text{ cal}$, für $\left(\frac{1}{k_{11}}\right) = 1,263 \cdot 10^4 \text{ Mol} \cdot \text{Sek/l}$ und für $\left(\frac{1}{T}\right) = 3,304 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ eingesetzt.

$$d(\log A) = 0,4343 (0,446 \cdot 10^{-5} \cdot 1,263 \cdot 10^4 + \frac{476 \cdot 3,304 \cdot 10^{-3}}{1,986})$$

$$= 0,320$$

Danach kann ΔS um $2,303 \cdot 1,986 \cdot 0,320 = 1,462$ cal/Mol Grad schwanken.

$$\Delta S = -44,8 + 1,462 \text{ cal/Mol Grad}$$

B.2.4 Der Einfluß von Zusätzen auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT

B.2.4.1 Der Einfluß von Acrylnitril (AN) auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Um den Einfluß von AN zu prüfen, wurde zunächst festgestellt, ob AN mit ADD reagiert.

Versuch K 45: Einsatz: 0,548 g AN und 20,75 mg ADD in 10 ml Toluol

AN : 1,03 Mol/l
 ADD : $1,19 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

in Toluol

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,535	10	bei Raumtemperatur
0,535	15	
0,535	20	
0,535	25	
0,535	30	
0,533	35	Extinktion bleibt konstant

Versuch K 54: Einsatz: 17,52 mg ADD in 10 ml reinem AN

ADD : $1,01 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in AN

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,373	15	bei Raumtemperatur
0,374	20	
0,374	25	
0,374	30	Extinktion bleibt konstant

Nach diesen Befunden fand also keine Reaktion von AN mit ADD statt.

Bei 40°C

Versuch K 46: Einsatz: 28,62 mg ADD und 1,128 g AN in 10 ml reinem CHT

ADD : $1,643 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

AN : 2,125 Mol/l in CHT

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,477	10	0,198	35
0,395	15	0,167	40
0,330	20	0,141	45
0,282	25	0,117	50
0,238	30	0,100	55

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 6,06 \cdot 10^{-5} \pm 0,344 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 47: Einsatz: 18,07 mg ADD und 0,953 g AN in 10 ml reinem CHT

ADD : $1,038 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

AN : 1,797 Mol/l in CHT

$$k_{11}(40^{\circ}\text{C}) = 6,17 \cdot 10^{-5} \pm 0,715 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.2.4.2 Der Einfluß von Azoisobuttersäuredinitril (AID)
auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Um festzustellen, ob AID mit CHT eine Reaktion gab, wurden zunächst Lösungen von AID in CHT untersucht.

Versuch K 49: Einsatz: 0,147 g AID in 10 ml reinem CHT

AID : $8,98 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,164	15	bei 40°C
0,158	20	Extinktion nimmt ab
0,144	25	
0,138	30	
0,138	35	
0,136	40	
0,142	45	
0,133	50	
0,133	55	Extinktion bleibt konstant

Versuch K 56-1: 0,287 g AID in 25 ml CHT bei 40°C eine Stunde belassen = K 56-Lösung

AID : $6,984 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,219	60	bei 40°C
0,217	65	
0,217	70	Extinktion bleibt konstant
0,217	75	
0,216	80	
0,217	85	

Bei 40°C

Versuch K 56-2: Einsatz: 18,62 mg ADD in 10 ml K 56-Lösung

ADD : $1,069 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
AID : $6,984 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,381	13	0,173	38
0,330	18	0,150	43
0,283	23	0,128	48
0,242	28	0,113	53
0,205	33	0,097	58

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 5,22 \cdot 10^{-5} \pm 0,415 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 57: Einsatz: 19,48 mg ADD in 10 ml K 56-Lösung

ADD : $1,119 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
AID : $6,984 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 5,66 \cdot 10^{-5} \pm 0,532 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.2.4.3 Der Einfluß von Säure und Base auf die Dunkelreaktion von ADD mit CHT

Bevor der Einfluß von Pyridin untersucht wurde, wurde die Wirkung von Pyridin auf ADD geprüft.

Versuch K 58-1: Einsatz: 26,46 mg ADD in 10 ml Pyridin

ADD : $1,520 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in Pyridin

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,650	15	bei Raumtemperatur
0,650	20	
0,650	25	
0,651	30	Extinktion bleibt konstant
0,650	35	

Bei 40°C

Versuch K 58-2: Einsatz: 24,47 mg ADD in 10 ml reinem CHT
Zusatz: 2 Tropfen Pyridin in die Küvette mit 2 ml ADD-Lösung in CHT

ADD : $1,405 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Pyridin : ca. 0,6 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,539	15	0,303	40
0,473	20	0,271	45
0,421	25	0,245	50
0,376	30	0,225	55
0,334	35	0,206	60

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 3,72 \cdot 10^{-5} \pm 0,466 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 59: Einsatz: 20,36 mg ADD in 10 ml reinem CHT
Zusatz: 2 Tropfen Pyridin in die Küvette mit 2 ml ADD-Lösung in CHT.

ADD : $1,169 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Pyridin : ca. 0,6 Mol/l

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 3,37 \cdot 10^{-5} \pm 0,428 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 61-1: Einsatz: 23,25 mg ADD in 10 ml reinem CHT
Zusatz: 2 Tropfen Eisessig in die Küvette mit 2 ml ADD-
Lösung in CHT

ADD : $1,335 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Eisessig : ca. 0,8 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,438	15	0,202	40
0,375	20	0,176	45
0,324	25	0,147	50
0,275	30	0,125	55
0,240	35	0,105	60

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 5,63 \cdot 10^{-5} \pm 0,774 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 61-2: Einsatz: 25,82 mg ADD in 10 ml reinem CHT
Zusatz: 2 Tropfen Eisessig in die Küvette mit 2 ml ADD-Lö-
sung in CHT

ADD : $1,482 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CHT

Eisessig: ca. 0,8 Mol/l

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 5,60 \cdot 10^{-5} \pm 0,573 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.2.4.4 Der Einfluß von Acetonitril auf die Dunkrelreak- tion von ADD mit CHT

Um zu prüfen, ob die Umsatzung von ADD mit CHT durch
Acetonitril beeinflußt wird, wurde bei 40° k_{11} bestimmt.

Versuch K 201: Einsatz: 13,0 mg ADD und 410,6 mg Acetoni-
tril in 5 ml CHT

ADD : $1,493 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Acetonitril : 2,000 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Extinktion bei 24400/cm	T Min.
0,500	10	0,208	30
0,396	15	0,170	35
0,322	20	0,142	40
0,262	25	0,113	45

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 7,53 \cdot 10^{-5} \pm 0,242 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 202: Einsatz: 15,2 mg ADD und 411,6 mg Acetonitril in 5 ml CHT

$$\text{ADD} : 1,743 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Acetonitril} : 2,002 \text{ Mol/l}$$

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 6,76 \cdot 10^{-5} \pm 0,586 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 211: Einsatz: 27,9 mg ADD und 410,4 mg Acetonitril in 5 ml CHT

$$\text{ADD} : 3,205 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Acetonitril} : 2,000 \text{ Mol/l}$$

$$k_{11} (40^{\circ}\text{C}) = 6,60 \cdot 10^{-5} \pm 0,129 \cdot 10^{-5} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

B.3 Die Wirkung des Lichts bei der Reaktion von ADD mit CHT

B.3.1 Die Quantenausbeute der Photoreaktion von ADD mit CHT

Es wurde zur Bestimmung des Quantenstroms des Hg-Brennens das Uranyloxalat-Aktinometer nach FORBES und LEIGHTON ⁴⁾ benutzt.

Aktinometer-Lösung: 0,01 Mol/l Uranylsulfat und
0,05 Mol/l Oxalsäure

Einwaage: 0,3665 g Uranylsulfat ($1,00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)
0,6344 g Oxalsäure ($5,03 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)
in 100 ml Wasser

Die Lösung hat eine Extinktion von 0,114 bei 405 nm und von 0,109 bei 436 nm. Die Quantenausbeute der Reaktion soll 0,55 sein.

Die Reaktion wurde in einer Quarzküvette durchgeführt, die auf einer optischen Bank (16,7 cm von der Lichtquelle entfernt) befestigt war. 2 ml Aktinometer-Lösung wurden eingefüllt und durch ein UVG-Filter bestrahlt. Während des Versuches blieb die Spannung von 220 V konstant. Nach der Bestrahlung wurden Proben gezogen, die mit KMnO_4 -Lösung titriert wurden. Als Lampe diente ein Philips Quecksilberdampf-Brenner HPK 125 W.

Bestimmung des absorbierten Quantenstroms:

(a) Vor der Belichtung verbrauchen 2 ml Uranyloxalat-Lösung:

- 1) 13,70 ml
- 2) 13,72 ml

Mittelwert: 13,71 ml KMnO_4 -Lösung
(Konz. $2,945 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

(b) Nach 30 Min. Belichtung durch ein UVG-Filter brauchten 2 ml Uranyloxalat Lösung:

- 1) 10,70 ml
- 2) 10,68 ml
- 3) 10,90 ml

Mittelwert: 10,76 ml KMnO_4 -Lösung

Die zersetzte Oxalsäure entspricht der Differenz von 2,95 ml KMnO_4 .

$$\begin{aligned}
 & 2,95 \cdot 10^{-3} \cdot 2,945 \cdot 10^{-3} \text{ Mol MnO}_4^- \\
 & = 2,5 \cdot 2,95 \cdot 10^{-3} \cdot 2,945 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \\
 & = 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ Mol (COOH)}_2
 \end{aligned}$$

dann gilt

$$\begin{aligned}
 I_{\text{abs}} &= \frac{\text{Mol Oxalsäure zersetzt}}{\varphi} = \frac{2,17 \cdot 10^{-5}}{0,55} \\
 &= \underline{\underline{3,94 \cdot 10^{-5} \text{ Mol Quanten absorbiert}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Absorbierter Quantenstrom} &= \frac{3,94 \cdot 10^{-5}}{0,5 \text{ h}} \\
 &= 7,88 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol Quanten}}{\text{h}} \quad \text{in der Kuvette.}
 \end{aligned}$$

Für die Aktinometer-Lösung gilt:

$$E_{405} = \log \frac{I_0}{I} = 0,114$$

$$E_{436} = \log \frac{I_0}{I} = 0,109$$

Demnach ist

$$I_{\text{abs}} = I_0(405) (1 - 10^{-E_{405}}) + I_0(436) (1 - 10^{-E_{436}})$$

Für den Philips HPK 125 W-Quecksilber-Dampfbrenner gilt:

$$\frac{I_0(405)}{I_0(436)} = \frac{0,022}{0,0365} = f = 0,603 \quad 5)$$

$$I_{\text{abs}} = I_0(436) [0,603 (1 - 10^{-E_{405}}) + (1 - 10^{-E_{436}})]$$

$$I_0(436) = \frac{7,88 \cdot 10^{-5}}{0,602 (1 - 10^{-0,114}) + (1 - 10^{-0,109})}$$

$$I_0(436) = 2,18 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol Quanten}}{\text{h}}$$

$$\begin{aligned}
 I_{0(405)} &= 0,603 \cdot 2,18 \cdot 10^{-4} \\
 &= 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol Quanten}}{h}
 \end{aligned}$$

Für ADD ist:

$$\epsilon_{405} = 45,0 \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}}$$

$$\epsilon_{436} = 24,9 \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}}$$

Während der Reaktion geht [ADD] von etwa $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ auf

$0,8 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ zurück, d.h.

$$0,72 \geq E_{405} \geq 0,36$$

$$0,40 \geq E_{436} \geq 0,20$$

Im Diagramm E gegen I_{abs}/I_0 führt das zur Näherung

$$\begin{aligned}
 I_{\text{abs}} &\approx 1,26 E_{405} I_{0(405)} + 1,64 E_{436} I_{0(436)} \\
 &= (1,26 I_{0(405)} \epsilon_{405} d + 1,64 I_{0(436)} \epsilon_{436} d) [\text{ADD}] \\
 &= S \cdot [\text{ADD}] \\
 &= (1,26 \cdot 1,32 \cdot 10^{-4} \cdot 45,0 \cdot 1 + 1,64 \cdot 2,18 \cdot 10^{-4} \\
 &\quad \cdot 24,9 \cdot 1) [\text{ADD}] \\
 &= 1,638 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{ADD}] \frac{\text{Mol Quanten}}{h} \cdot \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}}
 \end{aligned}$$

Meßdaten für die Photoreaktion

Versuch K 64-II: Einsatz: 28,88 mg ADD in 10 ml CHT
 $(1,66 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l})$.

Die Lösung wurde bei 20°C jeweils 5 Minuten durch ein UVG-Filter mit einem Philips HPK 125 W-Quecksilberhochdruck-Brenner bestrahlt, dann wurde in einer 2 Min. dauernden Be-

strahlungspause die Extinktion gemessen, danach wiederum 5 Min. bestrahlt usw.

Meß- zeit Min.	Gesamte Bestrahlungs- zeit, Min.	Gesamte Pausenzeit Min.	Extink- tion	φ
0	0	0	0,730	
7	5	2	0,671	
14	10	4	0,635	
21	15	6	0,595	
28	20	8	0,557	
35	25	10	0,522	
42	30	12	0,487	
49	35	14	0,452	
56	40	16	0,422	$\varphi_{\text{bis } 56} = 0,0158$
63	45	18	0,393	
70	50	20	0,369	$\varphi_{\text{bis } 70} = 0,0155$

Versuch K 64-I: Einsatz: 29,60 mg ADD in 10 ml CHT (1,70 · 10⁻² Mol/l). Die Arbeitsweise wie für K 64-II beschrieben.

Meß- zeit Min.	Gesamte Bestrahlungs- zeit, Min.	Gesamte Pausenzeit Min.	Extink- tion	φ
0	0	0	0,641	
7	5	2	0,592	
14	10	4	0,560	
21	15	6	0,513	
28	20	8	0,484	
35	25	10	0,454	$\varphi_{\text{bis } 35} = 0,0187$
42	30	12	0,427	
49	35	14	0,402	
56	40	16	0,378	
63	45	18	0,357	
70	50	20	0,335	$\varphi_{\text{bis } 70} = 0,0107$

Berechnung der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute berechnet sich nach

$$\varphi = \frac{V}{k_{14} S} \cdot \frac{1}{n \Delta t'} \ln \left(\frac{A_0 e^{-nk_{11} C \Delta t}}{A_{2n+1}} \right) - k_{11} C]$$

(Vergl. Gleichung 30)

$$W_0, S = (1,26 I_0 (405) \epsilon_{405} d + 1,64 I_0 (436) \epsilon_{436} d)$$

$$= 1,638 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Mol Q}}{\text{h}} \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}}$$

$$I_0 (405) = 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol Quanten}}{\text{h}}$$

$$I_0 (436) = 2,18 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol Quanten}}{\text{h}}$$

$$\epsilon_{405} = 45,0 \text{ Liter/Mol} \cdot \text{cm}$$

$$\epsilon_{436} = 24,9 \text{ Liter/Mol} \cdot \text{cm}$$

$$V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Liter}$$

$$k_{14} = 1 \frac{\text{Mol}}{\text{Mol Q}}$$

$$\Delta t' = 5 \text{ Min.}, \Delta t = 2 \text{ Min.}$$

$$k_{11} C = 0,824 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Beispiel:Versuch K 64-II (a)

$$A_0 = 0,730, A_{2n+1} = 0,369, n = 10$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{1 \cdot 1,638 \cdot 10^{-2}} - \left[\frac{1}{10 \cdot 5} \ln \frac{0,730 e^{-10 \cdot 0,824 \cdot 10^{-2} \cdot 2}}{0,369} - 0,82 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \right] \\ &= \underline{0,0155} \end{aligned}$$

Versuch K 64-II (b):

$$A_0 = 0,730, \quad A_{2n+1} = 0,422, \quad n = 8$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{1 \cdot 1,638 \cdot 10^{-2}} \left[\frac{1}{8,5} \ln \frac{0,730 \cdot e^{-8 \cdot 0,824 \cdot 10^{-2} \cdot 2}}{0,422} \right. \\ &\quad \left. - 0,824 \cdot 10^{-2} \right] \\ &= \underline{0,0158} \end{aligned}$$

Versuch K 64-I (a):

$$A_0 = 0,641, \quad A_{2n+1} = 0,335, \quad n = 10$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{1 \cdot 1,638 \cdot 10^{-2}} \left[\frac{1}{10,5} \ln \frac{0,641 \cdot e^{-10 \cdot 0,824 \cdot 10^{-2} \cdot 2}}{0,335} \right. \\ &\quad \left. - 0,824 \cdot 10^{-2} \right] \\ &= \underline{0,0107} \end{aligned}$$

Versuch K 64-I (b):

$$A_0 = 0,641, \quad A_{2n+1} = 0,454, \quad n = 5$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{1 \cdot 1,638 \cdot 10^{-2}} \left[\frac{1}{5,5} \ln \frac{0,641 \cdot e^{-5 \cdot 0,824 \cdot 10^{-2} \cdot 2}}{0,454} \right. \\ &\quad \left. - 0,824 \cdot 10^{-2} \right] \\ &= \underline{0,0187} \end{aligned}$$

B.3.2 Zur Identität der Produkte der Photoreaktion und thermischen Reaktion von ADD und CHT

Versuch	Dunkel		Licht	
	K 223	K 240	K 236	K 241
ADD	0,780 g (4,08 mMol)	0,702 g (4,03 mMol)	0,706 g (4,05 mMol)	0,732 g (4,21 mMol)
Einsatz CHT	5,33 g (0,058 Mol)	5,33 g (0,058 Mol)	5,33 g (0,058 Mol)	5,33 g (0,058 Mol)
Addukt	1,130 g (104 % d.Th.)	1,156 g (107 % d.Th.)	1,152 g (106,5 % d.Th.)	1,170 g (104,5 % d.Th.)
Schmp.	58-62°	58-62°	57-62,5°	58-62°
<u>HCl-Spaltung des Addukts</u>				
Einsatz	37,92 mg (14,2 mMol)	36,63 mg (13,72 mMol)	36,94 mg (13,85 mMol)	37,92 mg (13,60 mMol)
HCl	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
aufgefüllt	50 ml H ₂ O	50 ml H ₂ O	50 ml H ₂ O	50 ml
Verdünnung	1:20	1:20	1:20	1:20
UV gegen H ₂ O				
E _{max}	0,570 bei 36500/cm	0,550 bei 36500/cm	0,580 bei 36500/cm	0,590 bei 36500/cm
E _{min}	0,110 bei 40500/cm	0,111 bei 40500/cm	0,135 bei 40500/cm	0,100 bei 40500/cm
(C ₇ H ₇) ⁺ aus Max.	1,305·10 ⁻⁴ Mol/l	1,260·10 ⁻⁴ Mol/l	1,325·10 ⁻⁴ Mol/l	1,350·10 ⁻⁴ Mol/l
Ausg.Lsg.	1,305·10 ⁻⁴ Mol	1,260·10 ⁻⁴ Mol	1,325·10 ⁻⁴ Mol	1,350·10 ⁻⁴ Mol
% d.Th. C ₇ H ₇ ⁺				
aus Max.	92,0	92,0	95,7	95,2
aus Min.	67,5	69,8	85	61,5

B.3.3 Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktionen von trans-ADD und cis-ADD mit CHT

Versuch K 220: Um die Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit CHT zu bestimmen, wurde zuerst die Konzentration des cis-ADD im ADD ermittelt. In Benzol wurden $3,895 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ADD gelöst (339,1 mg ADD in 50 ml Benzol). Von dieser Standard-Lösung wurden 3 ml in einer Quarzküvette im Aquarium durch ein Brephosschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) bestrahlt, bis sich das photostationäre Gleichgewicht zwischen cis- und trans-ADD eingestellt hatte. Die bestrahlte Lösung wurde mit Benzol 1:1 verdünnt und die Extinktion gemessen. Mit Cyclopentadien wurde spektral-photometrisch der Gehalt von cis-ADD in der belichteten Lösung bestimmt. Die Meßwerte sind in der Tabelle 36 (S. 232) zusammengefaßt.

Der Ablauf der Adduktbildung aus cis-ADD und CHT wurde folgendermaßen verfolgt: Standard-Lösung wurde durch ein Brephosschwarz-Filter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 ($i = 60$ Amp.) bis zur Einstellung des photostationären Gleichgewichts zwischen cis- und trans-ADD bestrahlt und mit CHT 1:1 verdünnt. Nach Kompensation mit einer Referenz-Lösung, deren Gehalt an trans-ADD demjenigen in der belichteten Standard-Lösung entsprach und die ebenfalls 1:1 mit CHT verdünnt worden war, wurde die Reaktion zwischen cis-ADD und CHT bei 40°C durch Messung der Extinktion im Zeiß-Spektralphotometer PMQ II verfolgt.

Die Meßwerte sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Meßwerte

Versuch K 232: bei $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Halbwertszeit Min.
0,468	0	0,234	21	21
0,370	66	0,185	29	23
0,304	12	0,152	36	24
0,255	18	0,128	42	24
0,213	24	0,107	48	24
0,180	30			
0,148	36			
0,128	42			
0,108	48			

$$k_{\text{cis}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \pm 0,0938 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 233: bei $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Halbwertszeit Min.
0,428	0	0,214	22	22
0,350	6	0,175	29,30	23,30
0,296	12	0,148	34,30	22,30
0,242	18	0,121	40,30	22,30
0,201	24	0,101	46	22
0,168	30			
0,140	36			
0,117	42			
0,096	48			

$$k_{\text{cis}} = 1,08 \cdot 10^{-4} \pm 0,0408 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Tabelle 36: Bestimmung des cis-ADD-Gehalts

Standard-Lösung: 339,1 mg ADD in 50 ml Benzol (0,03895 Mol/l)

Versuch Nr.	Min. be- strahlt	Verdün- nung mit C_6H_6	E_0 max (25000 /cm)	E_1 max (23500 /cm)	E_2 (25000 /cm) 1 Min. nach CPD- Zugabe	E_3 (25000 /cm) 2 Min. nach CPD- Zugabe	$E_{trans} =$ $\frac{E_2 - E_3}{E_0}$ (vor CPD- Zugabe)	% trans = $\frac{E_{trans} \cdot 100}{\text{vor CPD-Zugabe}}$	% cis = 100-% trans
K 221-St	0	1:1	0.955	-					
K 221-d	105	1:1	-	1.320	0.645	0.630	0.660	69,2	30,8
K 221-e	145	1:1	-	1.270	0.625	0.605	0.645	67,6	32,4
K 221-f	145	1:1	-	1.385	0.720	0.700	0.740	77,5	22,5
K 221-g	145	1:1	-	1.375	0.640	0.600	0.680	71,3	29,7
Mittelwert:									28,6

Im photostationären Gleichgewicht liegen 28,6 % der cis-Form vor.

B.3.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD und CHT

Verdünnte Lösungen von ADD in Benzol in Quarzküvetten wurden in einem Temperierbad (20° bzw. 40°C) mit durch ein UVG-Filter und CHT (Schichtdicke 8 mm) gefiltertem Licht einer Xenonhochdrucklampe (Osram XBO-2001 im Kino-projektor FH-X-66, i = 60 A) 20 Min. bestrahlt um festzustellen, ob die Extinktion der Lösungen konstant bleibt, d.h. keine Umwandlung von trans-ADD in cis-ADD stattfindet.

Da die Extinktion konstant blieb, haben wir zunächst den Umsatz von ADD mit CHT (molares Verhältnis 1:100) in Benzol und dann den Umsatz von ADD mit CHT ohne Lösungsmittel bei 20°C und 40°C für eine Belichtungszeit von 20 Min. spektralphotometrisch bestimmt. Einige Proben wurden im Temperierbad belichtet, entsprechende unter den gleichen Bedingungen während dieser Zeit im Dunkeln aufbewahrt. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 35 zusammengefaßt.

B.3.5 Prüfung des Einflusses von Acrylnitril auf die Photoreaktion von ADD mit CHT

Die Versuche sind in der folgenden Tabelle 37 zusammengestellt.

B.3.6 Versuche zum EPR-spektroskopischen Nachweis von biradikalischen Zwischenstoffen bei der Photoreaktion von ADD mit CHT

Um festzustellen, ob ADD-CHT-Addukt-Biradikale bei der Photoreaktion auftreten, wurden die Lösungen von ADD in CHT in einem Varian 4500 EPR-Spektrometer mit einer Xenonhochdrucklampe XBO-2001 sowie mit Quecksilberhochdrucklampe SP-1000 W belichtet. Die Versuche sind in der Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 10: Geschwindigkeitsverhältnis von Photoreaktion zu Dunkelreaktion bei der Umsetzung von ADD mit CHT

Versuch	mg in 10 ml	[ADD] 10 ⁻² Mol/l	[CHT] in 10 ml C ₆ H ₆	Be- lich- tungs- zeit Min.	Fil- ter °C	Vor Belichtung		Fg=Dif- ferenz d.Ext. vor u. nach Bel.	Dunkelreaktion		ED = Ab- nahme d. Photoreakt. Extinkt. während d. Dunkelreakt. = $\frac{E_D}{E_B}$		
						UV-Max.	Extinkt.		UV-Max.	Extinkt.	Extinkt.		
In C ₆ H ₆													
K 338-1	25,82	1,482	1,360	1,477	20	UVG	24900	0,683	0,528	24900	0,648	0,035	4,43
K 338-2	25,81	1,482	1,360	1,477	20	UVG	24950	0,670	0,510	24950	0,626	0,044	3,64
K 339-3	25,83	1,482	1,360	1,477	20	UVG	25000	0,670	0,510	25000	0,632	0,038	4,20
K 336-1	25,82	1,482	1,359	1,477	20	UVG	25000	0,680	0,430	25000	0,595	0,085	2,94
K 337-1	25,82	1,482	1,359	1,477	20	UVG	25000	0,583	0,425	25000	0,600	0,083	3,11
K 337-2	25,82	1,482	1,359	1,477	20	UVG	25000	0,670	0,422	25000	0,590	0,080	3,10
In CHT													
K 83-1	25,82	1,482			20	ohne	24900	0,760	0,045	22700	0,715		4,3
K 83-2	25,82	1,482			20	UVG	25000	0,755	0,285	24900	0,470	0,165	2,85
K 83-4	25,82	1,482			20	- (im Dunkeln)	24900	0,750		24900	0,585		1

versuch 20°C.	ADD Mol/l	CHT Mol/l	Belich- tungs- zeit (Min.)	Fil- ter	Vor Belichtung UV-Max. Extinkt. cm ⁻¹	Nach Belichtung UV-Max. Extinkt. cm ⁻¹	E _p =Diff.d. Ext.vor u. nach Bel.	Dunkelreaktion UV-Max. Extinkt. cm ⁻¹	E _p =Abnahme d.Extinkt. während d. Dunkelreakt.	Geschw.d. Photoreakt. = $\frac{E_D}{E_p}$
<u>Benzol</u>										
928-a	0,0148	1,478	20	UWG	25 000 0,745	25 000 0,610	0,135	25 000 0,745	0,050	2,70
928-b	0,0148	1,478	20	UWG	25 000 0,745	25 000 0,607	0,138	25 000 0,717	0,028	4,93
928-c	0,0148	1,478	40	UWG	24 900 0,750	24 900 0,518	0,232	24 900 0,712	0,038	6,10
928-d	0,0148	1,478	40	UWG	24 900 0,747	24 850 0,515	0,232	24 900 0,705	0,042	5,52
928-e	0,0148	1,478	60	UWG	24 900 0,745	24 900 0,435	0,310	24 900 0,690	0,055	5,64
928-f	0,0148	1,478	60	UWG	25 000 0,718	24 800 0,440	0,278	25 000 0,662	0,056	4,97
<u>Benzol + Acrylnitril (1:1)</u>										
926-a	0,0148	1,478	20	UWG	25 000 0,680	25 000 0,522	0,158	25 000 0,630	0,050	3,16
926-b	0,0148	1,478	20	UWG	24 900 0,640	24 900 0,470	0,170	24 900 0,585	0,055	3,09
926-c	0,0148	1,478	40	UWG	28 500 0,637	28 500 0,335	0,302	28 500 0,550	0,087	3,47
926-d	0,0148	1,478	40	UWG	25 000 0,690	25 000 0,401	0,289	25 000 0,600	0,090	3,21
926-e	0,0148	1,478	60	UWG	24 900 0,625	24 900 0,270	0,355	24 900 0,520	0,105	3,38
926-f	0,0148	1,478	60	UWG	25 000 0,730	25 000 0,337	0,393	25 000 0,600	0,130	3,02

Tabelle 38:

Versuch Nr.	Einsatz			Signal	Bemerkungen
	ADD (mg)	CHT (ml)	Benzol (ml) Mol/l		
K 91-1	25,02	10	$1,48 \cdot 10^2$	kein	Belichtet durch ein UVG-Filter bei 20°C, 20 Min., Lichtstrahler Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.
K 91-2	174,0	10	$1,00 \cdot 10^{-1}$	kein	Belichtet mit Hg-Dampfdrucklampen Sp-1000 W
K 91-3	348,6	10	$2,01 \cdot 10^{-1}$	kein	wie oben
K 91-4	176,0	10	$1,01 \cdot 10^{-1}$	kein	Belichtet durch ein Brephoschwarz-Fil- ter Lampe Sp-1000 W
K 98	174,2	923,2 (mg)	10 $1,00 \cdot \text{ADD}$ $1,00 \cdot \text{CHT}$	kein	ohne Belichtung
K 101	216,0	10	$1,24 \cdot 10^{-1}$	kein	Belichtet durch ein Brephoschwarz-Fil- ter Lampe Osram XBO-2001 ($i = 60$ A)
K 102-2	301,9	10	$1,74$	kein	wie oben
K 102-3	348,2	10	2,00	kein	wie oben, aber unter Argon

C. Thermische Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylesters mit 7-substituierten Cycloheptatrien (CHT) und mit 1,4-Diphenylcyclopentadien (DPCPD)

C.1 Umsetzung von ADD mit 7-Methyl-CHT

Versuch Sch 361: 6,05 g 7-Me-CHT (0,0571 Mol) wurden mit 3,20 g (0,0184 Mol) bei Raumtemperatur unter Argon gemischt. Die orange gefärbte Lösung entfärbte bereits nach 3 Std. zum Gelb. Nach Verjagen des überschüssigen Me-CHT durch Petroläther verblieben 3,48 g gelbe Zähflüssigkeit von $n_D^{20} = 1,5113$. Ausbeute: 67,6 % d.Th.

Analyse: $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (280,3)

Ber.: C 59,97 H 7,21 N 9,99

Gef.: 60,53 6,93 9,98

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 318

IR-Spektrum Nr. 14965

UV-Spektrum Nr. 8821

NMR-Spektrum Nr. 778 a-d

C.2 Umsetzung von ADD mit 7-Phenyl-CHT

Versuch Sch 358: 10,12 g 7-Phenyl-CHT (0,060 Mol) in 10 ml p.a. Benzol wurden mit 2,51 g ADD (0,014 Mol) bei Raumtemperatur unter Argon gemischt, 20 Tage belassen. Die braunrote Lösung wurde in 3 Tagen etwas heller. Mit Petroläther wurde es versetzt, mit Spatel gerührt, kühlgestellt und überschüssiges Phenyl-CHT ausgewaschen. Als Rückstand blieben 3,124 g hell braunes Harz (Th. 4,92 g).

Durch mit Petroläthern weiterem Auswaschen von 2,07 g Addukt erhielten wir 0,470 g gelbweiße feste Substanz vom Schmp. 38-40°C. (Ausbeute 14,4 % d.Th.)

Analyse: $C_{19}H_{22}O_4N_2$ (342,4)

Ber.: C 66,64 H 6,48 N 8,18

Gef.: 66,22 6,42 8,06

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 331

IR-Spektrum Nr. 15144

UV-Spektrum Nr. 8929

NMR-Spektrum Nr. 845 a-c

C.3 Umsetzung von ADD mit 7-Cyano-CHT

Versuch Sch 363: 11,27 g 7-Cyano-CHT (0,096 Mol) wurden mit 6,25 g ADD (0,036 Mol) bei Raumtemperatur unter Argon vereinigt, 14 Tage belassen. Die dunkelrote Lösung wurde mit Petroläther ausgewaschen, als Rückstand blieben 11,74 g dunkelbraune Zähflüssigkeit von $n_D^{20} = 1,5170$ (Th. 10,45 g), die durch mehrmaliges Umlösen durch Benzol/Petroläther und Auswaschen 4,97 g gelbharzig Schmiere lieferte. Ausbeute: 47,5 % d.Th.

Analyse: $C_{24}H_{17}O_4N_3$ (291,3)

Ber.: C 57,71 H 5,88 N 14,42

Gef.: 57,25 5,98 14,04

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 304

IR-Spektrum Nr. 15181

UV-Spektrum Nr. 8996

NMR-Spektrum Nr. 880

C.4 Umsetzung von ADD mit 7-Carbäthoxy-CHT (CHT-ester)

C.4.1 Darstellung des CHT-esters

Versuch K 372: 19,43 g Diazoessigester (0,172 Mol) in 150 ml Benzol wurden 52 Std. bei 22°C mit einer Lampe (Philips HPK 125 W) belichtet. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das überschüssige Benzol im Vakuum

der Wasserstrahlpumpe bei 30°C abdestilliert und dann der CHT-ester aus dem Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 5,97 g an farblosen CHT-ester (21,2 % d.Th.).

Kp_{0,15} : 60°C; n_D^{20} : 1,5010

Analyse: C₁₀H₁₂O₂ (164,2)

Ber.: C 73,15 H 7,36

Gef.: 72,40 7,37

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 154

IR-Spektrum Nr. 8066

UV-Spektrum Nr. 4730

NMR-Spektrum Nr. 26

C.4.2 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und CHT-ester

Versuch K 517: 7,01 g CHT-ester (0,0427 Mol) wurden in einem 25 ml-Zweihalskolben vorgelegt, dazu wurden 3,84 g ADD (0,022 Mol) gegeben: Der Kolben wurde in schwarzes Papier gehüllt und 8 Tage auf 0°C gehalten. Der überschüssige CHT-ester wurde dann mit Petroläther bei 0°C ausgewaschen, wobei 6,83 g weisse feste Substanz zurückblieben. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther wurden 2,44 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 90-92°C aus 5,33 g Rohprodukt erhalten. Die Ausbeute betrug 42 % in Bezug auf umgesetzten ADD.

Analyse: C₁₆H₂₂O₆N₂ (338,4)

Ber.: C 56,80 H 6,52 N 8,28

Gef.: 57,16 6,70 8,38

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 346

IR-Spektrum Nr. 10178

UV-Spektrum Nr. 5859

NMR-Spektrum Nr. K 504

Versuch K 521: 4,41 g CHT-ester (0,0269 Mol) wurden mit 2,34 g ADD (0,0134 Mol) vereinigt und unter Argon 41 Std. im Wasserbad auf 60°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen CHT-esters im Ölpumpenvakuum verblieben 4,703 g eines hellgelben Öls. Mit Petroläther wurde das Rohaddukt ausgewaschen; aus der Waschlösung kristallisierten nach einiger Zeit 1,24 g (3,66 mMol) einer farblosen Substanz vom Schmelzpunkt 90-92°C. (Ausbeute: 27,2 % in Bezug auf umgesetzten ADD)

Analyse: $C_{16}H_{22}O_6N_2$ (338,4)

Ber.: C 56,80 H 6,52 N 8,28

Gef.: 57,03 6,47 8,44

Molgew. (nach Rast): 323

IR-Spektrum Nr. 9485

UV-Spektrum Nr. 5273

C.4.3 Hydrierung des Addukts aus ADD und CHT-ester

Versuch Sch 275: 1,832 g Addukt (5,42 mMol) wurden in 20 ml Essigsäureäthylester mit 0,499 g Platinoxid (82,5 % Pt) als Katalysator bei normalem Druck hydriert. In 85 Min. wurden 0,996 Mol H_2 /Mol Addukt absorbiert. Arbeitstemperatur: 22°C; Luftdruck: 752 mmHg (Gasvolumen auf Normalbedingungen umgerechnet). Sperrflüssigkeit: Aliphatin

Zeit Min.	H ₂ -Aufnahme		Hydriergeschwin- digkeit ml H ₂ /Min.
	ml	Mol H ₂ /Mol Addukt	
3	96,0		32,0
6	117,5		7,2
19	119,5	0,985	0,15
45	120,5		0,04
85	121,5	0,996	0,025

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. 1,670 g (4,91 mmol) farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 51-61°C blieben als Rückstand.

Analyse: $C_{16}H_{24}O_6N_2$ (340,4)

Ber.: C 56,45 H 7,10 N 8,23

Gef.: 56,26 7,07 8,04

Molgew. (nach Rast): 330

IR-Spektrum Nr. 12184

UV-Spektrum Nr. 6188

C.5 Reaktion von ADD mit 1,4-DPCPD

C.5.1 Darstellung des Addukts aus ADD und DPCPD

C.5.1.1 Addukt aus 1 Mol ADD und 1 Mol DPCPD

Versuch K 388: Eine Lösung von 1,304 g ADD ($7,50 \cdot 10^{-3}$ Mol) und 3,586 g DPCPD ($1,645 \cdot 10^{-2}$ Mol) in ca. 50 ml Benzol wurde in einem Wasserbad von 45°C 3 Tage lang erwärmt. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur fielen 2,073 g DPCPD aus und wurden abfiltriert; das Benzol wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, dabei blieben 2,874 g gelber fester Rückstand. Von 1,228 g Rückstand wurde zunächst durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol das 2:1-Addukt abgetrennt, aus den Mutterlaugen wurden durch Einengen 43 mg einer weißen festen Substanz gewonnen, die einen Schmelzbereich von 170-180°C zeigte und das 1:1-Addukt darstellte.

Analyse: $C_{23}H_{24}O_4N_2$ (392,4)

Ber.: C 70,38 H 6,17 N 7,13 1 akt.H/Mol = 0,255

Gef.: 69,18 6,26 7,54 0,68 % akt.H

Molgew. (nach Rast): 337 *)

*) Bei der Durchführung der Molgewichtsbestimmung wurde beim Erhitzen des Substanz-Kampher-Gemisches eine Dunkelfärbung beobachtet, die auf eine beginnende Zersetzung hindeutete.

IR-Spektrum Nr. 9299

UV-Spektrum Nr. 4867

C.5.1.2 Addukt aus 2 Mol ADD und 1 Mol DPCPD

Versuch K 358: 3,847 g ADD ($2,21 \cdot 10^{-2}$ Mol) und 2,730 g DPCPD ($1,25 \cdot 10^{-2}$ Mol) wurden in ca. 70 ml Benzol gelöst und im Wasserbad von 45°C 7 Tage erwärmt. Nach Abdestillieren des Benzols im Vakuum, blieben als Rückstand 6,134 g gelbliches Harz, das einen Schmelzbereich von $60\text{--}90^{\circ}\text{C}$ zeigte. 1,625 g Rückstand wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, dabei fielen 0,115 g einer hellrosa festen Substanz aus, die einen Schmelzpunkt von $185\text{--}186^{\circ}\text{C}$ zeigte.

Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_4$ (566,6)

Ber.: C 61,57 H 6,07 N 9,97 1 akt.H/Mol = 0,177

Gef.: 61,97 6,16 10,15 0,68 % akt.H

Molgew. (nach Rast): 607

IR-Spektrum Nr. 9534

UV-Spektrum Nr. 5296

C.5.2 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und DPCPD

Versuch K 679: 24,5 mg 1:1-Addukt aus ADD + DPCPD ($\text{K4OORR } 6,24 \cdot 10^{-5}$ Mol) wurden in 5 ml Essigsäureäthylester mit 4,5 mg Platinoxid (81,25 % Pt) als Katalysator in einem temperierten Mikrohydrierungsapparat bei Normaldruck hydriert. 2,03 Mol H_2 /Mol Addukt wurden absorbiert. Arbeitstemperatur: 20°C , Luftdruck: 766,9 mmHg (Gasvolumen auf Normalbedingungen umgerechnet) Sperrflüssigkeit: Aliphatin.

Zeit Min.	Bürettenstand ml	Hydrier.-Geschw. ml H ₂ /min.	Bemerkungen
2	0,28		
5	0,57	0,114	
25	1,45	0,058	Gesamtaufnahme:
110	1,76	0,016	2,03 Mol H ₂ /Mol
335	2,26		Addukt
710	2,84	0,004	

C.5.3 Der Einfluß von Hydrochinon auf die Dunkelreaktion von ADD und DPCPD

Versuch K 394: 1,3 mg DPCPD und 0,456 g ADD wurden in je 25 ml Benzol gelöst und 4,8 mg Hydrochinon in 50 ml Benzol. (1) Je 1 ml DPCPD-Lösung und 1 ml ADD-Lösung wurden in eine Reihe von Meßkolben gegeben und mit Benzol auf 10 ml aufgefüllt, die Kolben wurden in Thermostaten auf einer Temperatur von $65 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurden die Extinktionen der Reaktionslösungen bei 28500/cm gemessen. (2) Parallel hierzu wurde der gleiche Versuch unter Zusatz von 2 ml benzolischer Hydrochinon-Lösung (Konzentration: $1,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) pro Messkolben durchgeführt.

Meßdaten

Reaktantenkonzentrationen:

DPCPD : $2,39 \cdot 10^{-5}$ Mol/l ADD : $1,05 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Extink.(1)	Extinkt.(2)	T (Min.)	Bemerkungen
0,516	0,525	0	T=0= 20 Min. nach dem
0,486	0,511	30	Mischen
0,466	0,495	60	
0,442	0,480	90	
0,426	0,465	150	
0,381	0,434	210	
0,367	0,408	330	

Versuch K 398: ist eine Wiederholung von Versuch K 394 mit einer Reaktionstemperatur von 60°C.

Reaktantenkonzentrationen:

DPCPD : $2,57 \cdot 10^{-5}$ Mol/l ADD : $1,05 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Konzentration der Hydrochinon-Lösung: $1,82 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Extinkt.(1)	Extinkt.(2)	T (Min.)	Bemerkungen
0,477	0,475	0	
0,401	0,446	35	
0,376	0,411	70	
0,323	0,402	150	
0,338	0,380	210	
0,300	0,372	270	

D. 1,2-Diazacyclobutanderivate durch Cycloaddition von
ADD an C=C-Doppelbindungen, insbesondere an Inden

D.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Im Dunkeln

Versuch_K 609: 10,19 g ADD (0,0585 Mol) und 20,08 g frisch destilliertes Inden (0,174 Mol) wurden vereinigt und im Dunkeln bei Raumtemperatur 30 Tage belassen. Das Reaktionsgemisch, das nicht umgesetzten ADD enthielt (nach UV-Spektrum 6635, 2,50 g), wurde in Petroläther aufgenommen, worauf 6,024 g Addukt von Schmelzpunkt 101-105°C auskristallisierten. (Ausbeute 47,0 % d.Th.) durch Rekristallisation aus Benzol/Petroläther ließ sich der Schmelzpunkt auf 105-106°C verbessern.

Analyse: $C_{15}H_{18}O_4N_2$ (290,14)

Ber.: C 62,10 H 6,24 N 9,65

Gef.: 62,42 6,14 9,44

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 295

IR-Spektrum Nr. 12588

UV-Spektrum Nr. 6648

NMR-Spektrum Nr. 5793*

Unter Belichtung

Versuch_K 819: 20,10 g ADD (0,116 Mol) und 40,04 g frisch destilliertes Inden (0,345 Mol) wurden vereinigt und mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Xenonhochdrucklampe Osram XBO-2001, $i = 60$ Amp.) im Aquarium 28 Stdn. bestrahlt. Das Gemisch entfärbte sich mit der Zeit und wurde nach der Reaktion durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Es wurden 30,50 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 105-106,5°C erhalten. (91,0 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{18}O_4N_2$ (290,14)

Ber.: C 62,10 H 6,24 N 9,65

Gef.: 62,10 6,30 9,59

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 305

IR-Spektrum Nr. 14090

UV-Spektrum Nr. 7862

D.2 Reaktionen des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

D.2.1 Crackung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Versuch K 763: 2,111 g Inden-ADD-Addukt (7,28 mmol) wurden in einen 100 ml Zweihalskolben eingewogen und mit dem Bunsenbrenner im Ölpumpenvakuum unter Zwischenschaltung einer Kühlfalle auf 300°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gesamte Apparatur mit Petroläther ausgewaschen und Unlösliches abfiltriert. Als Rückstand blieben 0,419 g feste Substanz von Schmelzpunkt 98-105°C (= unzersetztes Addukt). Das Filtrat wurde eingeengt. Es blieben 0,543 g einer gelben Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,5608$ und Indengeruch zurück. Diese Flüssigkeit enthält nach Gaschromatogramm 0,477 g Inden (Ausbeute: 70,5 % d.Th., bezogen auf zersetztes Addukt).

IR-Spektrum Nr. 13544

UV-Spektrum Nr. 7498

Gaschromatogramm Nr. 7045

D.2.2 Katalytische Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Versuch K 674: 8,700 g Addukt (0,030 Mol) wurden in 300 ml Essigsäureäthylester mit Platinoxid (81,23 % Pt) als Katalysator bei Normaldruck hydriert. In etwa einem Tag wurden 1,50 Mol H_2 /Mol Addukt absorbiert. Arbeitstemperatur: 21°C; Luftdruck: 767,5 mmHg (Gasvolumen auf Normalbedingungen umgerechnet).

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung eingedampft, und als Rückstand blieben 9,023 g hellgelbes Öl, das nach Aufnahmen in Benzol-Petroläther farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 35-42°C lieferte. Durch intensive Trocknung im Ölpumpenvakuum bei 50°C ließ sich der Schmelzbereich auf 68-74°C erhöhen.

Zeit Min.	H ₂ -Aufnahme		Hydrier- geschwin- digkeit ml H ₂ /Min.
	ml	Mol H ₂ /Mol Addukt	
5	245		49
40	338		2,66
430	728	1,08	1,00
715	873	1,30	0,51
1295	1008	1,50	0,23

Analyse: C₁₅H₂₀O₄N₂ (292,14)

Ber.: C 61,67 H 6,85 N 9,59 1 akt. H 0,34

Gef.: 61,45 7,02 9,29 akt. H 0,44

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 291

IR-Spektrum Nr. 12979

UV-Spektrum Nr. 7054

NMR-Spektrum Nr. Ro*

Versuch K 889: Versuch K 674 wurde mit Palladium auf BaSO₄ (10 % Pd) als Katalysator wiederholt.

Zeit Min.	ml	H ₂ -Aufnahme		Bemerkungen
		Mol H ₂ /Mol Addukt	Hydrier- geschwin- digkeit ml H ₂ /Mol	
63	20		0,32	Hydriert wurde 2,989 g
328	101	0,437	0,30	Addukt (0,103 Mol)
1268	339	1,47	0,25	

Es wurde dasselbe Produkt wie in Versuch K 674 erhalten.

Versuch K 902: Versuch K 674 wurde mit Raney-Nickel als Katalysator wiederholt.

Zeit	H ₂ -Aufnahme		Hydrierge- schwindig- keit	Bemerkungen
Min.	ml	Mol H ₂ /Mol Addukt	ml H ₂ /Mol	
10	82,5		8,25	Hydriert wurde
178	249	1,04	0,99	3,112 g Addukt
373	332	1,39	0,43	(0,0107 Mol)
1288	368	1,54	0,039	

Es wurde dasselbe Produkt wie in Versuch K 674 erhalten.

D.2.2.1 Umsetzung des hydrierten Addukts aus ADD und Inden mit LiAlH₄

Versuch K 915: 1,29 g (0,00442 Mol) hydriertes Addukt aus ADD und Inden wurden in 50 ml abs. Äther + 15 ml Benzol gelöst, diese Lösung wurde in eine Lösung von 0,75 g (0,02 Mol) LiAlH₄ in 80 ml abs. Äther eingetropft und das Gemisch 2 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von einer zur Zersetzung überschüssigen Hydrids ausreichenden Wassermenge wurde die Lösung filtriert, über K₂CO₃ getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 0,768 g farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 72-80°C als Rückstand. (Ausbeute: 74,5 % d.Th.) Durch Rekristallisation aus Benzol-Petroläther wurde der Schmelzpunkt auf 79-80°C verbessert.

Analyse: C₁₃H₁₈O₂N₂ (234,2)

Ber.: C 66,61 H 7,74 N 11,96

Gef.: 66,95 7,95 11,95

66,18 7,90 11,99

Molgew. (nach Rast): 231

IR-Spektrum Nr. 15532

UV-Spektrum Nr. 9341

NMR-Spektrum Nr. 6578*

D.2.3 Saure Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

D.2.3.1 mit Salzsäure

Versuch K 825: 5,115 g Addukt (0,0177 Mol) wurden in 10 ml heißen Äthanol gelöst, mit 20 ml konz. HCl versetzt und 2,5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich dunkelrot, wurde mit ca. 300 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung mit CaCl_2 wurde die Chloroformlösung eingedampft, wobei ein dunkelroter fester Rückstand blieb (3,577 g = 115 % d.Th., berechnet als Hydrazodicarbonsäurediäthylester). 2,291 g Rückstand wurden im Ölpumpenvakuum sublimiert; es wurden 0,278 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $130-131^\circ\text{C}$ erhalten, die einen Mischschmelzpunkt mit Hydrazoester bei $130-131^\circ\text{C}$ zeigten und daneben 2,013 g braune feste Substanz mit einem Schmelzbereich von $80-100^\circ\text{C}$, die nach dem IR-Spektrum im wesentlichen aus Hydrazoester bestand.

IR-Spektrum Nr. 14013

(identisch mit dem IR-Spektrum von Hydrazoester)

Versuch Koe: 0,70 g Addukt wurden in 4,5 g Äthanol weitgehend aufgelöst. Dann wurden 10 g HCl konz. zugefügt und kurz über der Flamme zur vollständigen Lösung erhitzt. Im Verlauf von 3 Tagen bei Raumtemperatur schieden sich aus der klaren Lösung 0,1 g eines gelbbraunen Niederschlags ab, Schmp. unscharf, ca. 165° .

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (378)

Ber.: C 85,71 H 5,82

Gef.: 85,03 5,68

D.2.3.2 mit Schwefelsäure

Versuch_Koe: Zu 4,90 g (0,017 Mol) Addukt wurden unter Rühren im Eisbad im Verlauf von 2 Minuten 27,5 ml conc. H_2SO_4 gegeben, nach 20 Minuten weiterem Rühren war alles gelöst, die Lösung zeigte eine schwache violette Farbe. Beim Aufgießen der Lösung auf 650 g Eiswasser fiel lediglich etwas (polymerer?) Schleim aus, der durch Filtration entfernt wurde. Aus dem wasserklaren, farblosen Filtrat schieden sich im Verlauf von 11 Tagen (nicht unbedingt eine Mindestzeit) 2,65 g farblose Kristalle, Schmp. 103-115° aus. Durch dreifache Umkristallisation dieser Kristalle aus Benzol/n-Hexan wurden 1,2 g einer Substanz vom konstanten Schmp. 129-131° erhalten.

Analyse: $C_{13}H_{14}N_2O_4$ (262)

Ber.: C 59,5 H 5,33 N 10,68

Gef.: 59,7 5,20 10,67

Molgew. (osmometr. in Benzol): 275

Aus den Mutterlaugen schieden sich beim Stehen an der Oberfläche plättchenförmige Kristalle ab (Schmp. 123-125° aus Benzol/Hexan):

Analyse: $C_{15}H_{20}N_2O_5$ (308)

Ber.: C 58,45 H 6,49 N 9,09

Gef.: 58,25 6,51 9,02

D.2.4 Alkalische Spaltung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden

Versuch_K 770: 10,78 g Inden-ADD-Addukt (0,0037 Mol) wurden mit 200 ml methanolischer Kalilauge (ca. 20 % KOH in MeOH) versetzt und 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Kochen färbt sich die Lösung dunkelbraun und ein kristalliner Niederschlag tritt auf. (Ausbeute: 8,60 g, Schmelzpunkt über 300°C) Nach dem Neutralisieren des Filtrats mit

Salzsäure wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0,800 g braune Kristalle zurück (Ausbeute an Rohprodukt: 9 % d.Th.), die nach Umkristallisation aus Äther farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $108-110^\circ\text{C}$ ergaben.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (236)

Ber.: C 61,00 H 6,78 N 11,84

Gef.: 61,17 6,74 11,86

Molgew. (nach Rast): 247

IR-Spektrum Nr. 14181

UV-Spektrum Nr. 7920

NMR-Spektrum Nr. 6051*

D.2.5 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Hydrazin

Versuch Koe: 2,60 g (0,009 Mol) Addukt und 5,85 g Hydrazinhydrat (95%) werden unter Argon im Ölbad (Badtemp. max. 149°) 3 Minuten am Rückfluß erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und kühlt dann mit Eis. Beim Kratzen (unter Argon) mit dem Spatel setzt Kristallisation ein. Es wird nun schnell durch eine Glasfritte filtriert, das Filtrat färbt sich bei Luftzutritt tief rot. Die Kristallmasse auf der Glasfritte wird mit CCl_4 gewaschen und auf Fließpapier abgedrückt; man erhält so ca. 1,4 g, die aus Toluol oder Xylol in der Siedehitze umkristallisiert werden und dann einen Schmp. von $131-132^\circ$ zeigen.

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$ (276)

Ber.: C 56,5 H 5,79 N 20,29

Gef.: 56,3 5,67 20,15

Durch das Filtrat wurde 45 Minuten Luft geblasen, wobei sich die Farbe vertiefte. Eine kleine Probe wurde in Methanol gelöst und das UV-Spektrum vermessen. Im Ölpumpenvakuum wurde dann restliches Hydrazin abgezogen (Falle

mit fl. Luft) und 1,8 g eines sehr viskosen, violett gefärbten Öls erhalten. Durch Ausziehen mit heißem Methanol und Behandlung des Extrakts mit Pentan ließ sich eine Substanz vom Schmp. $185/190^{\circ}$ (unter Zersetzung) gewinnen.

Analyse: $C_{11}H_{14}N_6O_2$ (262)

Ber.: C 50,3 H 5,34 N 32,06

Gef.: 49,75 5,33 32,43

Versuche, aus der Substanz vom Schmp. $131-132^{\circ}$ durch Erhitzen in Xylol Äthanol abzuspalten, schlugen fehl.

D.2.6 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit $LiAlH_4$

Versuch K 855: 5,85 g (0,0202 Mol) Addukt aus ADD und Inden wurden in 100 ml abs. Äther + 40 ml Benzol gelöst, diese Lösung wurde in eine Lösung von 3,90 g $LiAlH_4$ (0,103 Mol) in 150 ml abs. Äther eingetropft und das Gemisch 2 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von einer zur Zersetzung überschüssigen Hydrids ausreichenden Wassermenge wurde die Lösung filtriert, über K_2CO_3 getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 3,05 g schwach gelbe Kristalle mit einem Schmelzbereich von $60 - 75^{\circ}$ als Rückstand (Ausbeute 79 % d.Th.). Durch Rekristallisation aus Benzol-Petroläther wurde der Punkt $67 - 75^{\circ}$ verbessert.

Analyse: $C_{11}H_{16}ON_2$ (192)

Ber.: C 68,7 H 8,34 N 14,58 1 akt. H = 0,52

Gef.: 68,5 8,60 14,48 % akt. H = 1,03

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 186

IR-Spektrum Nr. 14214

UV-Spektrum Nr. 7956

NMR-Spektrum Nr. 581

D.2.7 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit Li-Phenyl

Versuch Koe: Zu einer Lösung von 2,05 g (0,007 Mol) Addukt in 20 ml Benzol wurden unter Rühren im Verlauf von 5 Minuten 1,15 g Lithiumphenyl (0,014 Mol) in ca. 6 ml Äther/Benzol (1:3) unter Argon zugetropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf 35 - 40°, worauf mit Eis gekühlt wurde. Die Farbe der Lösung wurde orangerot. Am nächsten Tag wurden 0,4 ml Wasser und Äther zugesetzt und die Ätherlösung mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Ätherphase über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers verbleiben 1,4 g eines orangebraunen Öls, dessen IR-Spektrum ADD als Nebenbestandteil zeigt. Der orange-farbene Petrolätherextrakt aus diesem Öl wurde im UV vermessen.

D.2.8 Umsetzung des 1:1-Addukts aus ADD und Inden mit CH_3MgBr

Versuch K 814: 4,81 g (0,0166 Mol) Addukt aus ADD und Inden wurden in 40 ml abs. Äther + 10 ml Benzol gelöst, diese Lösung wurde in eine Lösung von CH_3MgBr (ca. 0,3 Mol) in 50 ml abs. Äther eingetropft und das Gemisch 2,5 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von einer zur Zersetzung überschüssigen CH_3MgBr ausreichenden Wassermenge wurde die Lösung filtriert, über CaCl_2 getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 4,13 g braunes Öl als Rückstand, das durch Umlösen aus Benzol-Petroläther graue Festsubstanz mit einem Schmelzbereich 64 - 71° lieferte.

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (292,1)

Ber.: C 61,67 H 6,85 N 9,59

Gef.: 55,50 5,50 9,80

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 322

IR-Spektrum Nr. 13887

UV-Spektrum Nr. 7791

NMR-Spektrum Nr. 6070*

D.3 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit Inden

D.3.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit Inden bei verschiedenen Temperaturen

Von Lösungen von ADD in reinem Inden wurde bei 20°, 40° und 60°C bei 24400/cm in konstanten Zeitabständen die Abnahme der Extinktion gemessen. Sämtliche kinetischen Messungen wurden mit einem Zeiß-Spektralphotometer PMQ-II ausgeführt, und die Temperierung der Meßproben erfolgte in einer Hellma-Temperierküvette mit Wasser, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten wurde.

Die Bestimmung der Konstante k erfolgte nach folgender Formel:

$$k = \frac{1}{tC} \ln \frac{[\text{ADD}]_0}{[\text{ADD}]}$$

C = Konzentration an Inden = 8,67 Mol/l

$[\text{ADD}]_0$ = Anfangskonzentration an ADD

$[\text{ADD}]$ = Konzentration an ADD zum Zeitpunkt t

Messwerte:

Bei 20°C

Versuch K 621-1: Einsatz: 18,9 mg ADD in 10 ml Inden

ADD : $1,085 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Inden : 8,67 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,653	0	T = 0 = 120 Min.
0,542	180	nach dem Mischen
0,518	345	
0,421	1370	

$$k_{20^{\circ}\text{C}} = 4,26 \cdot 10^{-7} \pm 0,254 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek.}$$

Versuch K 621-2: Einsatz: 23,0 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,320 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

$$k_{20^{\circ}\text{C}} = 4,06 \cdot 10^{-7} \pm 0,232 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 40°C

Versuch K 621-3: Einsatz: 22,2 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,275 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,662	0	T = 0 = 15 Min. nach dem
0,466	400	Mischen
0,254	1025	

$$k_{40^{\circ}\text{C}} = 1,748 \cdot 10^{-6} \pm 0,0537 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 621-4: Einsatz: 22,2 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,275 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

$$k_{40^{\circ}\text{C}} = 1,867 \cdot 10^{-6} \pm 0,0895 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 621-4: Einsatz: 22,2 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,275 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

$$k_{40^{\circ}\text{C}} = 1,867 \cdot 10^{-6} \pm 0,0895 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 60°C

Versuch K 621-5: Einsatz: 20,8 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,195 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,631	0	T = 0 = 20 Min. nach dem Mischen
0,547	55	
0,493	65	
0,485	80	
0,418	115	
0,303	205	

$$k_{60^{\circ}\text{C}} = 6,58 \cdot 10^{-6} \pm 0,940 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 621-6: Einsatz: 20,8 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,195 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

$$k_{60^{\circ}\text{C}} = 6,57 \cdot 10^{-6} \pm 0,169 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 621: Einsatz: 20,8 mg ADD in 10 ml Inden

$$\text{ADD} : 1,195 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{Inden} : 8,67 \text{ Mol/l}$$

$$k_{60^{\circ}\text{C}} = 6,69 \cdot 10^{-6} \pm 0,212 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

D.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Reaktion von ADD mit Inden

Die Berechnung der Aktivierungsenergie und des mittleren Fehlers wurde mit dem Durchschnittswert der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorgenommen.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist folgende Formel (3) anzuwenden:

$$(3) \quad E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_1 = 293^\circ\text{K}; k_1 = (4,16 \pm 0,243) \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

$$T_2 = 333^\circ\text{K}; k_2 = (6,61 \pm 0,441) \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$E_A = \frac{1,987 \cdot 293 \cdot 333}{40} \ln \frac{6,61 \cdot 10^{-6}}{4,16 \cdot 10^{-7}}$$

$$= \underline{13,39 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol}}$$

Aus (3) erfolgt:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \left\{ \left(\frac{\Delta T}{T_1 - T_2} \right)^2 \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. \left(\frac{1}{\ln \frac{k_2}{k_1}} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right) + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \pm 3,235 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta E_A = \pm 3,235 \cdot 10^{-2} \cdot 13,39 \cdot 10^3$$

$$= \underline{\pm 4,33 \text{ cal/Mol}}$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsentropie ist folgende Formel (5) anzuwenden:

$$(5) \quad \Delta S = R \ln \frac{Kh}{kT} + \frac{E_A}{T}$$

h : Planck'sche Konstante

k : Boltzmann'sche Konstante

Durch Einsetzen der Zahlenwerte wird erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,987 \ln \frac{4,16 \cdot 10^{-7} \cdot 6,625 \cdot 10^{-27}}{1,3804 \cdot 10^{-16} \cdot 293} + \frac{13,39 \cdot 10^3}{293} \\ &= -41,9 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol} \end{aligned}$$

Aus der Arrheniusgleichung folgt:

$$A = k e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 293°K

$$\begin{aligned} A &= 4,16 \cdot 10^{-7} e^{\frac{13,39 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 293}} \\ &= 4,16 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \end{aligned}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich bei 333°K

$$\begin{aligned} A &= 6,61 \cdot 10^{-6} e^{\frac{13,39 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 333}} \\ &= 4,07 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek} \end{aligned}$$

$$\text{Mittelwert } A = \underline{4,12 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}}$$

Aus der Arrheniusgleichung ergibt sich, daß der mittlere Fehler von k in A eingeht. Zur Bestimmung der $d(\log A)$ ist folgende Gleichung anzuwenden.

$$d(\log A) = 0,4343 \left(\frac{dk}{k} + \frac{dE_A}{RT} \right)$$

In diese Gleichung werden die Werte für $dk \approx d\bar{k} = 2,327 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol.Sek}$, für $dE_A = 433 \text{ cal/Mol}$, für $\left(\frac{1}{k}\right) = 12,78 \cdot 10^5 \text{ Mol.Sek/l}$ und für $\left(\frac{1}{T}\right) = 3,195 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ eingesetzt.

$$d(\log A) = 0,4343 (2,327 \cdot 10^{-7} \cdot 12,78 \cdot 10^5 + \frac{3,195 \cdot 10^{-3} \cdot 433}{1,987})$$

$$= 4,04 \cdot 10^{-1}$$

Danach kann ΔS um $2,303 \cdot 1,987 \cdot 4,04 \cdot 10^{-1} = 1,845 \text{ cal/Grad.Mol}$ schwanken:

$$\underline{\Delta S = - 41,9 \pm 1,845 \text{ cal/Mol.Grad}}$$

D.3.3 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit Inden

Um die Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit Inden zu bestimmen, wurde zuerst der Gehalt an cis-ADD im bestrahlten ADD ermittelt. In 50 ml Benzol wurden 337,8 mg ADD ($3,88 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) gelöst. Von dieser Standardlösung wurden 2 ml in eine Quarzküvette gegeben, die im Aquarium durch ein Brephoschwarzfilter mit dem Kinoprojektor FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, $i = 60 \text{ Amp.}$) bestrahlt wurde. Die bestrahlte Lösung wurde mit Benzol 1:1 verdünnt und die Extinktion gemessen. Mit CPD wurde spektralphotometrisch der Gehalt von cis-ADD in der belichteten Lösung bestimmt. Dann wurde die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen ermittelt: Standardlösung wurde durch ein Brephoschwarzfilter mit dem Kinoprojektor wie oben bestrahlt und mit Inden 1:1 verdünnt. Nach Kompensation mit einer 1:1 mit Inden verdünnten Referenzlösung (122,1 mg ADD in 25 ml Benzol; $2,80 \cdot 10^{-2} \text{ Mol ADD/l}$), deren Gehalt

an trans-ADD demjenigen in der belichteten Standardlösung entsprach, wurde die Abnahme der Extinktion mit der Zeit bei 20°C und der Wellenzahl 22700/cm gemessen. Die Messwerte sind im folgenden zusammengefaßt.

Versuch K 793-1: Einsatz:

Standardlösung: 1 ml einer belichteten 0,0388-molaren
Lösung von ADD in Benzol + 1 ml Inden

Ref.-Lösung : 1 ml einer 0,0280-molaren Lösung von ADD
in Benzol + 1 ml Inden

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Bemerkungen
0,203	0	T = 0 = 5 Min. nach dem Mischen
0,160	1	
0,118	2	
0,091	3	
0,073	4	

$$k_{cis\ 20^{\circ}C} = 0,988 \cdot 10^{-3} \pm 0,0487 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 794-2: Einsatz: Wie bei K 793-1

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Bemerkungen
0,563	0	T = 0 = 2 Min. 30 Sek. nach dem Mischen
0,435	1	
0,327	2	
0,245	3	
0,185	4	
0,143	5	

$$k_{cis\ 20^{\circ}C} = 1,047 \cdot 10^{-3} \pm 0,0246 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 794-3: Einsatz: Wie bei K 793-1

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Bemerkungen
0,242	0	T = 0 = 5 Min. nach dem Mischen
0,180	1	
0,105	2	
0,065	4	
0,058	5	

$$k_{\text{cis } 20^{\circ}\text{C}} = 1,094 \cdot 10^{-3} \pm 0,0781 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol.Sek}$$

D.3.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion und Dunkelreaktion von ADD mit Inden

Versuch K 795: 3 ml einer Lösung von ADD in Inden wurden in einer Quarzküvette in einem Temperierbad (20°C) mit dem durch ein UVG-Filter und Inden (Schichtdicke 8 mm) gefilterten Licht eines Kinoprojektors FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, i = 70 Amp.) bestrahlt. Der Umsatz von ADD wurde spektralphotometrisch bestimmt. In der gleichen Zeit wurde eine entsprechende Probe auch unter gleichen Bedingungen im Dunkeln aufbewahrt, der ADD-Umsatz wurde hier ebenfalls bestimmt und mit dem Umsatz der Photoreaktion verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 40 zusammengefaßt.

Tabelle 40:

Versuch	mg ADD in 10 ml Inden	ADD Mol/l	Zeitspan- ne zw. Mischen u. 1. Messung sung	Extinkt. b. 24400/cm bei 1. Mes- sung sung	Be- lich- tungs- zeit	Zeitspan- ne zw. Mi- schen u. 2. Messung sung	Ext. ADD Um- satz	Geschw. Photor. Geschw. Dunkelr.
1. Photor.	24,8	0,01425	3 Min.	0,761	20	28	0,303 39,8	101
Dunkelr.	24,8	0,01425	3	0,761	0	28	0,003 0,394	
2. Photor.	25,1	0,01442	4	0,772	20	28	0,300 38,9	75
Dunkelr.	25,1	0,01442	4	0,772	0	28	0,004 0,52	
3. Photor.	25,0	0,01436	4	0,763	20	32	0,310 40,6	77
Dunkelr.	25,0	0,01436	4	0,758	0	32	0,004 0,53	

E. Diazacyclobutanderivate bei der Umsetzung von ADD mit Vinylverbindungen

E.1 Reaktion von ADD mit Vinyläthyläther (VÄÄ)

E.1.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und VÄÄ

Versuch K 691: 12,04 g ADD (0,0692 Mol) und 50,64 g VÄÄ (0,703 Mol) wurden vereinigt und bei Raumtemperatur im Dunkeln belassen. In 18 Stdn. entfärbte sich die Lösung. Der überschüssige VÄÄ wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert, und als Rückstand blieben 16,616 g eines hellgelben Öls mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4556$ (Rohausbeute 98 %). Durch Destillation bei $3 \cdot 10^{-5}$ Torr wurden 5,26 g Reinprodukt erhalten.

Analyse: $C_{10}H_{18}O_5N_2$ (246,3)

Ber.: C 48,76 H 7,32 N 11,39

Gef.: 48,64 7,22 11,32

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 246

IR-Spektrum Nr. 13039

UV-Spektrum Nr. 7247

NMR-Spektrum Nr. K 691 D II*

E.1.2 Spektralkinetische Verfolgung der Reaktion von ADD mit VÄÄ

E.1.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von ADD mit VÄÄ bei verschiedenen Temperaturen

Lösungen von ADD in reinem VÄÄ wurden bei 20° , 25° und 30°C , während der gesamten Reaktionsdauer im Zeiß-Spektralphotometer PMQ-II belassen, und in konstanten Zeitabständen wurde die Extinktion bei 24400/cm gemessen. Die Temperierung der Messproben erfolgt in einer Hellma-Temperierküvette mit Wasser, dessen Temperatur mit Hilfe

eines Thermostaten auf $\pm 0,1^{\circ}$ konstant gehalten wurde.

Die Bestimmung der Konstante k erfolgte wie üblich.

Messwerte:

Bei 20°C

Versuch K 842: Einsatz: 26,2 mg ADD in 10 ml Vinyläthyl-
äther

ADD : $1,505 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

VÄÄ : 10,46 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,575	0	T = 0 = 3 Min. nach dem Mischen
0,538	30	
0,503	60	
0,474	90	
0,443	120	
0,418	150	

$$k_{20^{\circ}\text{C}} = 3,42 \cdot 10^{-6} \pm 0,0524 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 844: Einsatz: 21,4 mg ADD in 10 ml Vinyläthyl-
äther

ADD : $1,230 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

VÄÄ : 10,46 Mol/l

$$k_{20^{\circ}\text{C}} = 3,64 \cdot 10^{-6} \pm 0,177 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 25°C

Versuch K 881+1: Einsatz: 25,0 mg ADD in 10 ml Vinyl-
äthyläther

ADD : $1,435 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

VÄÄ : 10,46 Mol/l

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,548	0	T = 0 = 3 Min. nach dem Mischen
0,518	21	
0,484	41	
0,456	61	
0,432	81	
0,408	101	

$$k_{25}^{\circ\text{C}} = 4,64 \cdot 10^{-6} \pm 0,195 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 881-2: Einsatz: 25,0 mg ADD in 10 ml Vinyl-
äthyläther

$$\text{ADD} : 1,435 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{VÄÄ} : 10,46 \text{ Mol/l}$$

$$k_{25}^{\circ\text{C}} = 4,53 \cdot 10^{-6} \pm 0,143 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Bei 30°C

Versuch K 846-1: Einsatz: 26,5 mg ADD in 10 ml Vinyl-
äthyläther

$$\text{ADD} : 1,522 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{VÄÄ} : 10,46 \text{ Mol/l}$$

Extinktion bei 24400/cm	T Min.	Bemerkungen
0,577	0	T = 0 = 5 Min. nach dem Mischen
0,528	20	
0,486	40	
0,443	60	
0,411	80	
0,380	100	

$$k_{30}^{\circ\text{C}} = 6,86 \cdot 10^{-6} \pm 0,150 \cdot 10^{-6} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch K 846-2: Einsatz: 26,7 mg ADD in 10 ml Vinyl-
äthyläther

ADD : $1,535 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

VÄÄ : 10,146 Mol/l

$k_{30^{\circ}\text{C}} = 6,82 \cdot 10^{-6} \pm 0,219 \cdot 10^{-6}$ l/Mol·Sek

E.1.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und Aktivierungs-
entropie der Reaktion von ADD mit VÄÄ

Die Berechnung von Aktivierungsenergie und -entropie usw. erfolgte wie üblich.

E.1.2.3 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von
cis-ADD mit VÄÄ

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von cis-ADD mit VÄÄ erfolgte wie bei den Reaktionen von cis-ADD mit Cycloheptatrien und Inden.

Versuch K 848: Einsatz:

Standardlösung: 1 ml einer belichteten $3,81 \cdot 10^{-2}$ -molaren
Lösung von ADD in Benzol + 1 ml VÄÄ

Ref.-Lösung: 1 ml einer belichteten $2,805 \cdot 10^{-2}$ -molaren
Lösung von ADD in Benzol + 1 ml VÄÄ

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Bemerkungen
0,425	0	T = 0 = 4 Min. nach dem Mischen
0,351	1	
0,292	2	
0,240	3	
0,200	4	
0,166	5	

$k_{\text{cis } 20^{\circ}\text{C}} = 6,17 \cdot 10^{-4} \pm 0,056 \cdot 10^{-4}$ l/Mol·Sek

Versuch_K 849-1: Einsatz: Wie bei K 848

Extinktion bei 22700/cm	T Min.	Bemerkungen
0,466	0	T = 0 = 3 Min. nach dem Mischen
0,386	1	
0,318	2	
0,265	3	
0,220	4	
0,185	5	

$$k_{cis\ 20^{\circ}C} = 6,12 \cdot 10^{-4} \pm 0,0612 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

Versuch_K 849-2: Einsatz: Wie bei K 848

$$k_{cis\ 20^{\circ}C} = 6,29 \cdot 10^{-4} \pm 0,0994 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek}$$

E.1.2.4 Vergleich der Geschwindigkeiten der Photoreaktion
und Dunkelreaktion von ADD mit VÄÄ

Versuch_K 852, 853: 3 ml einer Lösung von ADD in Vinyl-äthyläther in einer Quarzküvette wurden in einem Temperierbad (22,5°C) mit dem durch ein UVG-Filter und Vinyl-äthyläther (Schichtdicke 8 mm) gefilterten Licht eines Kinoprojektors FH-X-66 (Lampe Osram XBO-2001, i = 60 Amp.) bestrahlt. Der ADD-Umsatz wurde wie üblich spektralphotometrisch bestimmt, in der gleichen Zeit wurde an einer entsprechenden Probe der Umsatz bei der Dunkelreaktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 39 zusammengefaßt.

Tabelle 39: Geschwindigkeitsverhältnis von Photoreaktion zu Dunkelreaktion bei der Umsetzung von ADD mit VAA

Versuch	mg ADD in 10 ml VAA	ADD 10 ⁻² Mol/l	Belich- tungs- zeit Min.	Fil- ter	Temp. °C	Vor Be- licht. Extinkt. 24400/cm	Nach Be- licht. Extinkt. 24400/cm	Ep=Diffe- renz der Extinkt. vor u. nach Belicht.	Ep=Abnah- me d. Ex- tinkt. wäh- rend der Dunkelreakt.	Geschw.d. Photoreakt. $\frac{E_B}{E_D}$	Geschw.d. Dunkelreakt.
K 852-1	25,5	1,465	25	UVG	22,5	0,565	0,401	0,164	0,508	0,057	2,88
K 852-2	25,5	1,465	25	UVG	22,5	0,555	0,392	0,163	0,504	0,051	3,20
K 852-3	25,5	1,465	25	UVG	22,5	0,560	0,399	0,161	0,507	0,053	3,04
K 853-1	25,2	1,448	25	UVG	23,5	0,548	0,386	0,162	0,498	0,050	3,24
K 853-2	25,2	1,448	25	UVG	23,5	0,555	0,382	0,172	0,500	0,055	3,14
K 853-3	25,2	1,448	25	UVG	23,5	0,553	0,378	0,175	0,495	0,058	3,02

E.2 Reaktionen von ADD mit Isobutylvinyläther (IBuVÄ), aceton-enol-acetat (AEA) und Vinylacetat (VA)

E.2.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und IBuVÄ

Versuch K 771: 7,05 g ADD (0,0406 Mol) und 40,11 g frisch destillierter IBuVÄ (0,401 Mol) wurden bei Raumtemperatur vereinigt und aufbewahrt. In 3 Tagen entfärbte sich die Lösung. Der überschüssige IBuVÄ wurde bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abdestilliert und als Rückstand blieben 12,79 g Öl mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4513$.

Durch Vakuumdestillation wurden aus 8,22 g Rohprodukt 4,54 g farbloses Reinprodukt erhalten (Ausbeute 63,7 %) mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4537$ und einem Siedebereich von 113-117°C bei $3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Analyse: $C_{12}H_{22}O_5N_2$ (274,3)

Ber.: C 52,54 H 8,08 N 10,21

Gef.: 53,48 8,43 10,06

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 282

IR-Spektrum Nr. 13659

UV-Spektrum Nr. 7595

NMR-Spektrum Nr. 5987*

E.2.2 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und AEA

Versuch K 744: 6,44 g ADD (0,0370 Mol) und 39,68 g AEA (0,397 Mol) wurden bei Raumtemperatur gemischt und 5 Tage in einem Wasserbad von 50°C erwärmt. Das überschüssige AEA wurde im Ölpumpenvakuum bei 50°C abdestilliert und als Rückstand blieben 9,32 g gelbe Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4607$. 7,462 g Rohprodukt wurden destilliert, als Hauptfraktion kamen 5,931 g hellgelbe Flüssigkeit mit einem Brechnungsindex von $n_D^{20} = 1,4582$ bei 104°/0,25 Torr über. Die Ausbeute an Destillat betrug 79,5 % d.Th.

Analyse: $C_{11}H_{18}O_6N_2$ (274,2)

Ber.: C 48,12 H 6,58 N 10,21

Gef.: 48,30 6,33 10,40

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 298

IR-Spektrum Nr. 13482

UV-Spektrum Nr. 7444

NMR-Spektrum Nr. 5949*

E.2.3 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und VA

Versuch K 704: 5,93 g ADD (0,034 Mol) und 28,05 g VA (0,326 Mol) wurden vereinigt und das Gemisch unter Argon 65 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen VA im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand mit viel Petroläther digeriert; es blieben 6,5 g einer gelben schmierigen Substanz (vermutlich Polymer) ungelöst. Durch Eindampfen der Petrolätherlösung wurden 3,24 g einer Substanz erhalten, die nach Rekristallisation aus Benzol/Petroläther 2,19 g farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 60-62°C lieferte. Nach der Analyse handelt es sich um das 1:1-Addukt von ADD an VA (Ausbeute: 26 % d.Th.).

Analyse: $C_{10}H_{16}O_6N_2$ (260,1)

Ber.: C 46,16 H 6,16 N 10,78

Gef.: 46,07 6,23 10,78

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 237

IR-Spektrum Nr. 13200

UV-Spektrum Nr. 7228

NMR-Spektrum Nr. 5798*

E.2.3.1 Hydrierung des 1:1-Addukts aus ADD und Vinyl- acetat

Versuch K 930: 1,20 g Addukt ($4,62 \cdot 10^{-3}$ Mol) wurden in 150 ml Essigester mit 0,1 g Platinoxid (81,23 % Pt) als Katalysator bei Normaldruck hydriert. Nach 6 h Schütteln nahm das Addukt kein Wasserstoff auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung eingedampft, und als Rückstand blieben 1,14 g zähflüssiges Öl, das nach Umkristallisation mit Petroläther farblose Kristalle mit dem Schmelzpunkt von $62-64^{\circ}$ lieferte und nach IR-Spektrum Ausgangsmaterial zeigte.

IR-Spektrum Nr. 16256

Versuch K 936: 0,76 g Addukt ($2,92 \cdot 10^{-3}$ Mol) wurden in 30 ml Essigester mit Raney-Nickel als Katalysator bei Normaldruck hydriert. In 19 h wurde die Lösung aufgearbeitet. Die farblosen Kristalle mit dem Schmp. von $60-3^{\circ}$ zeigten nach IR-Spektrum Ausgangsmaterial.

IR-Spektrum Nr. 17982

F. Anhang: Orientierende UntersuchungenF.1 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und Acetyl-
acetone

Versuch K 733: 6,07 g ADD (0,0348 Mol) und 34,03 g frisch destilliertes Acetylacetone (0,340 Mol) wurden zusammen- gemischt, bei Raumtemperatur im Dunkeln 4 Tage und bei 50°C Wasserbad 3 Tage mit einem Spatelspitzen Na-Acetate stehen gelassen. Beim Zugeben von ca. 4-fachem Volumen Petrol- äther und Abkühlen scheidet sich 3,84 g farblose, nadel- förmige Kristalle ab, die den Schmp. 123° zeigte.

Die Ausbeute betrug ca. 40 % d.Th.

Analyse: $C_{11}H_{18}O_6N_2$ (274,3)

Betr.: C 48,17 H 6,56 N 10,21

Gef.: 48,62 6,55 10,22

Molgew. (kryoskop. in DMSO): 270

IR-Spektrum Nr. 13450

UV-Spektrum Nr. 7399

NMR-Spektrum Nr. 5948*

F.2 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und α -Methyl-
styrol

Versuch K 706: 7,89 g ADD (0,0453 Mol) und 91,00 g α -Me- thylstyrol (0,770 Mol) wurden vereinigt, im Dunkeln bei Raumtemperatur. Innerhalb 15 Stdn. wurde die Lösung ent- färbt. Der überschüssige α -Methylstyrol wurde im ÖPV in die Falle abgezogen und als Rückstand blieben 13,24 g Schmiere, die nach Umkristallisieren weiße Kristalle vom Schmp. 46-48° ergibt. Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ (Th. 13,22 g).

Analyse: $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (292,3)

Ber.: C 61,67 H 6,85 N 9,59 1 akt.H/Mol = 0,342

Gef.: 61,79 6,90 9,42 % akt.H 0,32

Molgew. (kryoskop. in Campher): 277

IR-Spektrum Nr. 13270

UV-Spektrum Nr. 7265

NMR-Spektrum Nr. 5803*

F.3 Darstellung des 1:1-Addukts aus ADD und
 α -Methoxystyrol

Versuch K 753: 5,53 g ADD (0,0318 Mol) und 31,82 g α -Methoxystyrol (0,238 Mol) wurden vereinigt, bei Raumtemperatur 2 Tage belassen. Der überschüssige α -Methoxystyrol wurde im ÖPV bei 50°C abgezogen und als Rückstand blieben 9,86 g hellgelbe Zähe. 8,68 g Rohprodukte wurden im ÖPV destilliert.

Frakt.	Bad-temp.	K_p	P(Torr)	n_D^{20}	Gew.	Bemerkungen
1	220°	165°	$5 \cdot 10^{-5}$		0,238 g	hell gelbe zähe Flüssigkeit
2	220°	165-170°	"	1,5288	4,308	Ausbeute an Destillat:
Rückstand					2,578	53 % d.Th. dunkelbraunes Harz
Falle					0,330	
Verlust					1,206	

Analyse: $C_{15}H_{20}O_5N_2$ (308,3)

Ber.: C 58,40 H 6,50 N 9,10

Gef.: 58,30 6,45 9,08

Molgew. (kryoskop. in Benzol): 295

IR-Spektrum Nr. 13487

UV-Spektrum Nr. 7447

NMR-Spektrum Nr. 5950a*

F.4 Umsetzung von ADD mit Styrol

Versuch K 717: 166,67 g frisch destilliertes Styrol (1,602 Mol) in 1400 ml Benzol wurden mit 10,15 g ADD (0,0582 Mol) vereinigt. In 10 Tagen wurde die Lösung farblos. Nach Verjagen des Benzols und überschüssigem Styrol blieben 15,54 g (Th. 13,2 g) etwas feste Substanz als Rückstand, die durch Behandlung mit warmem Petroläther und Benzol eine weiße, pulverförmige Substanz lieferte. Schmp.: 132-133°C.

Die Reaktion erfolgte durch Addition von 2 Mol ADD an 1 Mol Styrol.

Analyse: $C_{20}H_{28}O_8N_4$ (452,5)

Ber.: C 53,09 H 6,24 N 12,38

Gef.: 53,16 6,18 12,35

Molgew. (kryoskop. in DMSO): 480

IR-Spektrum Nr. 16239

UV-Spektrum Nr. 9976

NMR-Spektrum Nr. 1191

F.5 Umsetzung von ADD mit Acenaphthylen

Versuch K 739: 8,03 g ADD (0,0461 Mol) wurden mit 59,83 g Acenaphthylen (0,394 Mol) in 120 ml Benzol umgesetzt, bei Raumtemperatur belassen. Da es über 10 Tage keine Veränderung zeigte, haben wir mit Xenon-Hochdrucklampe (Kinoprojektor FH-X-66) 18 Stdn. bestrahlt. Die Lösung wurde trüb.

Die Niederschläge wurden abgesaugt, der Rückstand betrug 10,29 g weiße Kristalle vom Schmp. 234-235°, die von Stickstoff nicht nachweisen konnte. Vom Filtrat fallen die Kristalle durch weitere Bestrahlung.

Analyse: (von Acenaphtylen) $C_{12}H_8$ (152,2)

Ber.: C 94,70 H 5,30

Gef.: 94,57 5,26

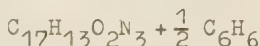
Molgew. (kryoskop. in Benzol): 280

F.6 Umsetzung von Azodicarbonsäure-N-phenylimid mit Inden

Versuch K 911: 0,37 g Azodicarbonsäure-N-phenylimid (0,0021 Mol) und 8,88 g Inden (0,076 Mol) wurden bei Raumtemperatur vereinigt, dabei entfärbt es sich rasch, auf 40°C Wasserbad erwärmt. Bei Kühlen fallen hellgelbe Kristalle vom Schmp. 156-8° aus. Ausbeute 79 mg = 12,8 % d.Th.

Analyse: $C_{17}H_{13}O_2N_3$ (291,3)

Ber.: C 70,10 H 4,50 N 14,42



Ber.: 72,9 4,84 12,7

Gef.: 72,88 4,80 12,81

Molgew. (nach Rast): 333

NMR-Spektrum Nr. 6322*

Versuch K 912: 0,277 g Azodicarbonsäure-N-phenylimid (0,0016 Mol) in 6 ml wasserfreies Aceton wurden mit 2 ml Inden bei -70°C gemischt und belassen. Das Gemisch entfärbte sich langsam. Mit Petroläther wurde unreactiertes Inden ausgelöst, als Rückstand blieb 0,403 g gelbe feste Substanz. Durch Umlösen von 0,400 g Addukt aus Aceton-Petroläther erhielt ich 0,130 g sandfarbige feste Substanz vom Schmp. 196-200°C.

Analyse: $C_{17}H_{13}O_2N_3$ (291,3)

Ber.: C 70,10 H 4,50 N 14,42

$C_{17}H_{13}O_2N_3 + H_2O$ (309,3)

Ber.: 66,01 4,89 13,58

Gef.: 66,40 5,03 13,26

Molgew. (nach Rast): 333

IR-Spektrum Nr. 14847

UV-Spektrum Nr. 8570

NMR-Spektrum Nr. 909

G. Literatur zu experimentellem Teil

- 1) Th. Curtius u. K. Heidenreich, Ber. dtsh.chem.Ges. 27, 773 (1894),
J. prakt. Chem. (2) 52, 478 (1895)
- 2) W.v.E.Doering u. L.H. Knox, J.Amer.chem.Soc. 76, 3203 (1954)
- 3) M. Pape, Dissertation Universität Göttingen 1961
- 4) G.S.Forbes u. W.G.Leighton, J.Amer.chem.Soc. 52, 3139 (1930)
- 5) A. Schönberg, "Präparative Organische Photochemie", Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, hier St. 217

Gesamtliteraturverzeichnis

- Alder, K., Pascher, F. u. Vagt, H.
Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid
an Inden
Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1501 (1942)
- Alder K. u. Jacobs, G.
Über Dien-Synthesen mit Cycloheptatrien-(1,3,5)
Chem. Ber. 86, 1528 (1953)
- Alder, K., Pascher, F. u. Schmitz, A.
Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid und
Azodicarbonsäure-ester an einfach ungesättigte
Kohlenwasserstoffe. Zur Kenntnis von Substituti-
onsvorgängen in der Allyl-Stellung.
Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 27 (1942)
- Alder, K. u. Niklas, H.
Über einen neuen Weg in die Cinnolin- und N-Ami-
noindol-Reihe durch Addition von Azo-dicarbon-
säure-ester an das Styrolsystem
Liebigs Ann. Chem. 585, 97 (1954)
- Anet, F.A.L.
Ring Inversion in Cycloheptatriene
J. Amer. chem. Soc. 86, 458 (1964)
- Askani, R.
Zur Reaktion von Cyclohexadien-(1,3) mit Azo-
dicarbonsäure-diäthylester
Chem. Ber. 98, 2551 (1965)
- Benford, G.A. u. Wassermann, A.
The Mechanism of Additions to Double Bonds.
Part VI. Kinetics of Gaseous Associations
J. chem. Soc. (London) 1939, 362
- Bird, C.W.
The Nature of Some Diazetidione Rearrangements
J. chem. Soc. (London) 1963, 674

- Bock, H.
Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen
Angew. Chem. 77, 469 (1965)
- Butcher, S.S.
Microwave Spectrum of 1,3,5-Cycloheptatriene
J. Chem. Physics 42, 1833 (1965)
- Closs, G.L. u. Closs, L.E.
Addition of Chlorocarbene to Benzene
Tetrahedron Letters No. 10, 38 (1960)
- Colthop, N.B., Daly, L.H. u. Wiberley, S.E.
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
Academic Press, New York, 1964
- Conrow, K.
Electrophilic Fragmentation in the Tropilidene
Series
J. Amer. chem. Soc. 81, 5461 (1959)
- Conrow, K.
Evidence for the Magnitude of the 1,6-Overlap
Energy in a Substituted Tropilidene
J. Amer. chem. Soc. 83, 2958 (1961)
- Conrow, K., Howden, M.E.H. u. Davis, D.
The Non-planarity of 2-t-Butyl-3,7,7-trimethyl-
tropilidene
J. Amer. chem. Soc. 85, 1929 (1963)
- Cookson, R.G., Gilani, S.S. u. Stevens, I.D.R.
4-Phenyl-1,2,4-Triazolin-3,5-Dione: A Powerful
Dienophile
Tetrahedron Letters 14, 615 (1962)
- Csicsery, S.M.
Methylcyclopentadiene Isomers
J. org. Chem. 25, 518 (1960)

Curtius, Th. u. Heidenreich, K.

Kondensation von aliphatischen Aminen zu disubstituierten Azo-dicarbon-amiden

J. prakt. Chem. (2) 52, 478 (1895)

Ber. dtsch.chem. Ges. 27, 773 (1894)

Diels, O.

Über die Azoesterreaktion der Amine und Enole

Liebigs Ann. Chem. 429, 1 (1922)

Diels, O., Blom, J.H. u. Koll, W.

Über das aus Cyclopentadien und Azoester entstehende Endomethylen-piperidazin und seine Überführung in 1,3-Diamino-cyclopentan

Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925)

Diels, O. u. Alder, K.

Über die Ursachen der Azoesterreaktion

Liebigs Ann.Chem. 450, 237 (1926)

Doering, W.v.E. u. Knox, L.H.

The Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion

J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954)

Doering, W. v. E., Labor, O., Vonderwahl, R.,

Chamberlain, N.F. u. Williams, R.B.

The Structure of Buchner Acids

J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 (1956)

Doering, W.v.E. u. Krauch, H.

Das Tropylium-Ion

Angew. Chem. 68, 661 (1956)

Drake, N.L. u. Adams, jr., J.R.

Some 1,4-Diaryl-1,3-Cyclopentadienes

J. Amer. chem. Soc. 61, 1326 (1939)

Fahr, E., Keil, K.H., Scheckenbach, F. u. Jung, A.

Die 1,4(N.O)-Cycloaddition der Azodicarbonsäure-ester

Angew. Chem. 76, 579 (1964)

- Fahr, E. u. Lind, H.
Die Chemie der α -Carbonyl-Azoverbindungen
Angew. Chem. 78, 376 (1966)
- Forbes, G.S. u. Leighton, W.G.
Precision Actinometry with Uranyl Oxalate
J.Amer.chem. Soc. 52, 3139 (1930)
- Franzus, B.
The Mechanism of Azo Ester Addition-Abstraction
Reactions with Cyclic Dienes
J.org.Chem. 28, 2954 (1963)
- Franzus, B. u. Surridge, J.H.
The Reaction of Ethyl Azodicarboxylate with
1,3- and 1,4-Cyclohexadiens
J.org. Chem. 27, 1951 (1962)
- Franzus, B. u. Thaler, W.A.
The Reaction of Ethyl Azodicarboxylate with
Monoolefins
J. org. Chem. 29, 2226 (1964)
- Frost, A.A. u. Pearson, R.G.
Kinetics and Mechanism
John Wiley and Sons, New York 1961
- Fuson, R.C.
Advanced Organic Chemistry
John Wiley and Sons, New York 1953
- Gillam, A.E. u. Stern, E.S.
Electronic Absorption Spectroscopy in Organic
Chemistry
E. Arnold Publ., London 1962
- Gillis, B.T. u. Beck, P.E.
The Reaction of Ethyl Azodicarboxylate with
Conjugated Dienes
J. org. Chem. 27, 1947 (1962)

- Gillis, B.T. u. Beck, P.E.
The Reaction of Ethyl azodicarboxylate with
Conjugated Dienes II
J.org.Chem. 28, 3177 (1963)
- Gollnick, K. u. Schenck, G.O.
Mechanism and Stereoselectivity of Photosensitized
Oxygen Transfer Reactions
Pure & Appl. Chem. 9, 507 (1964)
- Gould, E.S.
Mechanism and Structure in Organic Chemistry,
Holt, Reinhardt and Winston, Inc. New York 1959
- Gutowsky, H.S., Karplus, M. u. Grant, D.M.
Angular dependence of electron-coupled proton
interactions in CH₂ groups
J. Chem. Phys. 31, 1278 (1959)
- Hall, J.H.
Cleavage of 1,2-Diazetidinones by Bases. The
Reaction of 1,2,4,4-Tetraphenyl-1,2-diazetidinone
with Alkoxides, Organolithium Compounds, and
Lithium Aluminum Hydride
J. org. Chem. 29, 3188 (1964)
- Hausser, K.W., Kuhn, R. u. Smakula, A.
Lichtabsorption und Doppelbindung IV. Diphenyl-
polyene
Z. Physik. Chem. B 29, 384 (1935)
- Hartley, G.S.
The cis-Form of Azobenzene and the Velocity of
the Thermal cis → trans-Conversion of Azobenzene
and Some Derivatives
J.chem.Soc. (London) 1938, 633
- Hartley, G.S. u. Le Fèvre, R.J.W.
The Dipole Moments of cis- and trans-Azobenzenes
and of Some Related Compounds
J. chem. Soc. (London) 1939, 531

Hine, J.

Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie

G.Thieme, Stuttgart 1960

Horner, L. u. Spietschka, E.

Über Lichtreaktionen VI): Addukte aus Azoverbindungen und Ketenen

Chem. Ber. 89, 2765 (1956)

Huisgen, R., Jakob, Fr., Siegel, W. u. Cadus, A.

Additionsreaktionen der NN-Doppelbindung I

Die Anlagerung der aromatischen Seitenkette an Azodicarbonester

Liebigs Ann.Chem. 590, 1 (1954)

Huisgen, R. u. Jakob, F.

Additionsreaktionen der NN-Doppelbindung II

Der Chemismus einiger weiterer Reaktionen des Azodicarbonester

Liebigs Ann. Chem. 590, 37 (1954)

Huisgen, R. u. Pohl, H.

Die Reaktion des Azodicarbonsäureesters mit Olefinen

Chem. Ber. 93, 527 (1960)

Hutton, R.F. u. Steel, C.

Photoisomerization of Azomethane

J. Amer. chem. Soc. 86, 745 (1964)

Ingold, C.K. u. Weaver, S.D.

The Additive Formation of Four-membered Rings

Part VI. The Addition of Azo-compounds to

Ethylenes and some Transformations of the Dimethylene-1:2-di-imine Ring

J. chem. Soc. (London) 1925, 378

Jackman, L.M.

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry,

Pergamon Press 1964

Jensen, F.R. u. Smith, L.A.

The Structure and Interconversion of Cycloheptatriene

J. Amer. chem. Soc. 86, 956 (1964)

Johnson, A.W., Langemann, A. u. Tisler, M.

A Derivative of Cycloheptatrienylium (Tropylium) Bromide

J. chem. Soc. (London) 1955, 1622

Kaufmann, H. u. Wassermann, A.

The Mechanism of Addition to Double Bonds.

Part X. Kinetics of Association of Cyclopentadiene

J. chem. Soc. (London) 1939, 870

Keil, K.H.

Dissertation Universität Würzburg 1963

Kim, B.

Diplomarbeit Universität Seoul 1962

Klages, F.

Lehrbuch der Organischen Chemie, II. Band,

W. de Gruyter, Berlin 1954

Koerner von Gustorf, E.

Dissertation Universität Göttingen 1957

Koerner von Gustorf, E. u. Kim, B.

1,2-Diazacyclobutane durch Cycloaddition von Azodicarbonsäure-diäthylester an C=C-Doppelbindungen

Angew. Chem. 76, 592 (1964)

Kopp, H.-R.

Dissertation Universität Göttingen 1962

Kursanov, D.N. u. Volpin, M.E.

New Method Preparation of Tropylium and Methyltropylium Compounds

Doklady Akad.Nauk, Chem.Sektion 113, 339 (1957)

La Lau, C. u. de Ruyter, H.

Vibrational spectra and Structure of the Cycloheptatriene molecule

Spectrochimica Acta 19, 1559 (1963)

Lambert, J.B., Durham, J.L., Lepoutere, P. u. Roberts, J.D.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.

Analysis and Temperature Dependence of the Spectra of Cycloheptatriene and 7,7-Bitrifluoromethylcycloheptatriene

J. Amer. chem. Soc. 87, 3896 (1965)

Le Fèvre, C.G., Le Fèvre, R.J.W. u. Oh, W.T.

The Molar Kerr Constants, Dipole Moments, and Relaxation Times of Methyl and Ethyl Maleates and Fumarates, Ethyl Formate, Diethyl Oxalate, and of Ethyl and Propyl Azodiformates

Austral. J. chem. 10, 218 (1957)

Le Fèvre, R.J.W., Oh, W.T., Reece, J.H., Roper, R. u.

Werner, R. L.

The Infra-Red Spectra of Azodiformates, Maleates, and Fumarates

Austral. J. Chem. 11, 92 (1958)

Mayo, P. de

Molecular Rearrangements,

Interscience Publ., New York 1963

Montgomery, L.K., Schueller, K. u. Bartlett, P.D.

Cycloaddition. II. Evidence of a Biradikal Intermediate in the Thermal Addition of 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene to the Geometrical Isomers of 2,4-Hexadiene

J. Amer. chem. Soc. 86, 622 (1964)

Needleman, S.B. u. Chang Kuo, M.G.

Diels-Alder Syntheses with Heteroatomic Compounds
Chem. Reviews 62, 405 (1962)

Noble, Th.

Dissertation Universität Köln 1947

Olsen, B.

Dissertation Universität Köln 1951

Overberger, S.C.G., O'schaughnessy, M.T. u. Shalit, H.

The Preparation of some Aliphatic Azo Nitriles
and their Decomposition in Solution
J. Amer. chem. Soc. 71, 2661 (1949)

Pape, M.

Dissertation Universität Göttingen 1961

Pople, J.A., Schneider, W.G. u. Bernstein, H.J.

High Resolution Nuclear Magnetic Resonance,
McGraw Hill Book Co., Inc. New York 1959

Rao, C.N.R.

Chemical Applications of Infrared Spectroscopy
Academic Press, New York, 1963

Roberts, J.D.

An Introduction to the Analysis of Spin-Spin-
Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic
Resonance Spectra, Benjamin, Inc. New York, 1962

Schenck, G.O. u. Ziegler, H.

Endoperoxyde der Norcaradienreihe
Naturwissenschaften 38, 356 (1951)

Schenck, G.O. z. Ziegler, H.

Photochemische Reaktionen V
Photochemische Darstellung von Norcaradiencarbon-
säureestern
Liebigs Ann. Chem. 584, 221 (1953)

Schenck, G.O.

Aufgaben und Möglichkeiten der präparativen
Strahlenchemie
Angew. Chem. 69, 579 (1957)

Schenck, G.O.

Mehrzentren-Termination (Plenary Lecture), Preprint, Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 6. u. 7. Juli 1961.

Heft 120, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1963

Schenck, G.O. u. Wolgast, R.

Paramagnetische Resonanz von Photo-Adduktbiradikalen bei der photochemische Energieübertragung von angeregtem Bengalrosa auf ungesättigte Verbindungen

Naturwissenschaften 48, 737 (1961)

Durch Rose Bengale photosensibilisierte Cyclodimerisation von Acenaphthylen und Mechanismus der Energieübertragung

Naturwissenschaften 49, 36 (1962)

Schenck, G.O., Koerner von Gustorf, E., Kim, B., Büнау, G.v. u. Pfund, G.

Photochemische Umsetzungen mit Cycloheptatrien
Angew. Chem. 74, 510 (1962)

Schenck, G.O., Kopp, H.-R., Kim, B. u. Koerner von Gustorf, Photochemische Bildung und Eigenschaften von cis-azodicarbonsäure-diäthylester

Z. für Naturforschung 20b, 637 (1965)

Schönberg, A.

Präparative Organische Photochemie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958

Schulte-Frohlinde, D.

Über den Mechanismus der katalytischen cis $\rightarrow$ trans-Umlagerung von Azobenzol

Liebigs Ann.Chem. 612, 131 (1957)

Schulte-Frohlinde, D.

Über die thermische u. katalytische cis $\rightarrow$ trans-
Umlagerung substituierter Azobenzole
Liebigs Ann. Chem. 612, 138 (1957)

Simon, A. u. Wagner, H.

Über die Lage der Valenzfrequenz der N=N-Doppel-
bindung in Derivaten der Azodicarbonsäure
Naturwissenschaften 47, 540 (1960)

Staab, H.A.

Einführung in die theoretische Organische Chemie
Verlag Chemie, 1960.

Ter Borg, A.P., Kloosterziel, H. u. Meurs, N. van

The Chemistry of Cycloheptatriene
Part VII: Thermal Isomerization of 7-deutero-
cycloheptatriene by trans-Annular 1-5 shifts of
Hydrogen
Recueil 82, 717 (1963)

Ter Borg, A.P. u. Kloosterziel, H.

The Chemistry of Cycloheptatriene
Part VIII: Transannular 1-5 shifts of hydrogen
in phenylcycloheptatriene
Recueil 82, 741 (1963)

Traetteberg, M.

The Molecular Structure of 1,3,5-Cycloheptatriene
in the Vapor Phase as Determined by the Sector
Electron Diffraction Method
J. Amer. chem. Soc. 86, 4265 (1964)

Treibs, W.

Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren,
(XV. Mitteil.): Über die Grignard-Reaktion und die
Zerewitinoff-Bestimmung bei peroxydischen Verbindungen
Chem. Ber. 84, 438 (1951)

- Wilkinson, G., Abel, E.W., Bennet, M.A. u. Burton, R.
Transition-metal Complexes of Seven-membered
Ring Systems. Part I. The Cycloheptatriene-Metal
Complexes and Related Compounds
J. Chem. Soc. (London) 1958, 4559
- Zollinger, H.
Azo and Diazo Chemistry of aliphatic and aromatic
Compounds, Interscience Publishers, Inc. New York
1961
- Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätte, Weilheim/Obb.
Mitteilungen aus dem Institut zur Entwicklung
chemisch-physikalischer Analysenmethoden IV/1959,
"Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes"
S.13

Lebenslauf

Am 4. November 1932 wurde ich, Bongsub K i m , als Sohn des Advokaten Si Myung Kim und seiner Ehefrau Boran, geb. Lee, in Pyungyang/Korea geboren.

Die Volksschule habe ich in Pyungyang besucht, die Mittelschule und die höhere Schule in Seoul. Im Sommersemester 1950 nahm ich das Studium an der Philos.-Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Staatlichen Universität Seoul auf. Mit kriegsbedingten Unterbrechungen erlangte ich im März 1956 den Grad einer B.Sc. Im Sommersemester desselben Jahres besuchte ich die Graduate School an der Universität Seoul. Von 1957 bis 1958 mußte ich meiner Wehrpflicht nachkommen. Nach dem Militärdienst arbeitete ich als Assistent im chemischen Institut der Universität Seoul.

Im September 1960 bin ich als Stipendiat des Amtes für Atomenergie der Republik Korea nach Deutschland gekommen. Zwei Monate lang besuchte ich das Goethe Institut (Deutschkursus für Ausländer) in Murnau.

Ab Dezember 1960 arbeite ich unter der Anleitung von Professor Dr. G.O. Schenck in der Abteilung Strahlenchemie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr. Im Februar 1962 erlangte ich den Grad einer M.Sc. an der Universität Seoul. An der Georg-August-Universität in Göttingen habe ich seit dem Sommersemester 1964 das Chemiestudium aufgenommen.

